

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204330

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.CI.

C09J 7/02
B32B 27/32
C09J153/02

(21)Application number : 11-009742

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 18.01.1999

(72)Inventor : YADA HIROSHI
SUZUKI TOSHIKATA
OKUMURA KAZUTO

(54) SURFACE-PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film properly compatible with adherends and excellent in anchoring force similarly to the case with co-extrusion method by coating processing operation.

SOLUTION: This surface-protective film is obtained by providing one side of a substrate layer of a polyolefin-based resin such as a polyethylene film with a pressure-sensitive adhesive layer comprising a block copolymer of the general formula A-B-A (A is a styrene polymer block; B is a conjugated diene block such as butadiene polymer block or isoprene polymer block or a polymer block formed by hydrogenation thereof) and the oxygen atoms derived from the epoxidized product of the above A-B-A block copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-204330

(P2000-204330A)

(43)公開日 平成12年7月25日(2000.7.25)

(51)Int.Cl.

C 09 J 7/02
B 32 B 27/32
C 09 J 153/02

識別記号

F I

C 09 J 7/02
B 32 B 27/32
C 09 J 153/02

テマコード*(参考)

Z 4 F 1 0 0
C 4 J 0 0 4
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平11-9742

(22)出願日 平成11年1月18日(1999.1.18)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 矢田 寛

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 鈴木 俊隆

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 100104307

弁理士 志村 尚司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面保護フィルム

(57)【要約】

【目的】 塗工加工により、被着体に応じた適切かつ共
押出し法と同様に投錨力に優れた表面保護フィルムを提
供する。

【構成】 ポリエチレンフィルムなどのポリオレフィン
系樹脂からなる基材層の片面に、一般式A-B-Aプロ
ック共重合体(Aはステレン重合体ブロック、Bはブタ
ジエン重合体ブロック、イソプレン重合体ブロック等の
共役ジエン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得
られる重合体ブロックを示す。)及び当該A-B-Aブ
ロック共重合体のエポキシ化物由来の酸素原子を含有す
る粘着剤層を形成し、本発明に係る表面保護フィルムを
得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂からなる基材層の片面に、粘着剤層が設けられた表面保護フィルムであって、

前記粘着剤層は、一般式A-B-Aブロック共重合体（Aはスチレン重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック等の共役ジエン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを示す。）及び当該A-B-Aブロック共重合体のエポキシ化物由来の酸素原子を含有することを特徴とする表面保護フィルム。

【請求項2】 前記粘着剤層は、前記A-B-Aブロック共重合体及び前記A-B-Aブロック共重合体を溶解若しくは分散させた有機溶媒を塗布して形成されたことを特徴とする請求項1記載の表面保護フィルム。

【請求項3】 前記有機溶媒中に、アンモニア若しくは有機アミン類を添加したことを特徴とする請求項2記載の表面保護フィルム。

【請求項4】 前記基材層の表面にコロナ処理が施されたことを特徴とする請求項1、2又は3記載の表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は表面保護フィルムに関する。具体的には、金属板やガラス板、合成樹脂板などの表面に仮着され、これら物品の表面が傷付けられたり、ゴミなどが付着するのを防止する表面保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】金属板、ガラス板、合成樹脂板又は塗装鋼板などの加工時及び運搬時に、これらの表面に汚れが付着したり、傷が付いたりすることを防止するために表面保護フィルムが多用されている。表面保護フィルムは、一般に熱可塑性樹脂からなる基材層の片面に粘着剤層が形成された構造を有する。使用に際しては、粘着剤層が金属板などの被着体表面に仮着され、それによって被着体表面を保護し、汚れの付着や傷つきを防止する機能を果たす。また、最終的には被着体表面から剥離され、廃棄される。

【0003】近年、このような表面保護フィルムの粘着剤層として、経時変化に伴う粘着力の上昇を抑える観点などから、スチレン系ブロック共重合体などの合成ゴム系の粘着剤を用いることが多くなっている。

【0004】このスチレン系ブロック共重合体を用いて表面保護フィルムを製造する場合には、一般的には当該スチレン系ブロック共重合体を有機溶媒に溶解若しくは懸濁させた粘着剤溶液を基材層の片面に塗布する方法と、スチレン系ブロック共重合体を無溶媒下で基材層と共に押し出しして一体成形する方法とが用いられる。

【0005】前者の溶媒を用いる方法では、被着体に最

も適した基材層を選定した上で、被着体に最も適した粘着剤液を精度よく塗布することが可能で、且つ粘着剤層の厚みを至極簡単に調整可能である点で非常に望ましい方法と言える。

【0006】しかしながら当該方法によれば、汎用されているポリオレフィン系基材層の表面に粘着剤層を形成した場合には、基材層との間で十分な投錨力を得ることができなかった。また、投錨性を向上させるために、コロナ処理などの各種表面処理を基材層に施したとしても必ずしも十分であるとは言えなかった。さらにコスト面からも、次に述べる共押出し法と比較して、製造コストが高くなってしまうという問題点があった。

【0007】一方、共押出し法にあっては、ポリオレフィン系基材層との間で比較的容易に十分な投錨力を得ることができ、しかも安価に表面保護フィルムを作製することができる。

【0008】しかしながら当該方法によれば、製造方法が限定されるために、得られる表面保護フィルムの特性値もある程度制限される。この結果、フィルム特性としてのフレキシビリティに限界があり、溶媒法に比較して被着体に適した表面保護フィルムを得ることが困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、有機溶媒に溶解若しくは懸濁させた粘着剤溶液をコーティング方式で基材層表面に塗布することにより、被着体に最も適し、かつ共押出し法と同様に投錨力に優れた表面保護フィルムを得ることを目的としている。

【0010】そこで本願発明者らは鋭意努力した結果、特定の粘着剤組成物を使用することにより、上記目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の表面保護フィルムは、ポリオレフィン系樹脂からなる基材層の片面に、粘着剤層が設けられた表面保護フィルムであって、前記粘着剤層は、一般式A-B-Aブロック共重合体（Aはスチレン重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック等の共役ジエン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを示す。）及び当該A-B-Aブロック共重合体のエポキシ化物由来の酸素原子を含有することを特徴としている。

【0012】本発明において基材層として用いられるポリオレフィン系樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン- α

ーブチルアクリレート共重合体、ポリプロピレン（ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー）などが挙げられる。また、これらの樹脂は、単独で用いてもよく、任意の組み合わせになる混合物も好適に用いられる。さらに、これらのポリオレフィン樹脂には、必要に応じて光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、充填剤など通常の粘着テープ用基材などに用いられる各種添加剤を用いることができる。また、本発明においては以下に述べる理由により、必要に応じてコロナ処理を行なうことが好ましい。

【0013】基材層の厚さとしても特に限定されるものではないが、一般には $10\sim300\mu\text{m}$ の厚さのものが用いられ、柔軟性等の観点から $20\sim100\mu\text{m}$ の厚さのものが好適に用いられる。

【0014】また、粘着剤層としては、一般式A-B-Aブロック共重合体（Aはスチレン重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック等の共役ジエン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを示す。）を主成分とし、当該粘着剤層中に上記A-B-Aブロック共重合体のエポキシ化物由来の酸素原子を含有している。

【0015】粘着剤層の主成分となるA-B-Aブロック共重合体は、ブロック共重合体の構成成分として、Aブロックはスチレン系ブロック重合体、Bブロックはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック等の共役ジエン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックが用いられる。これらのブロック共重合体であれば特に限定されるものではなく、例えばスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）などを挙げることができる。

【0016】ここにおいて、A-B-Aブロック共重合体は、一般にトリブロック共重合体として市販されているものであって、当該A-B-Aブロック共重合体には、A-B-Aブロック共重合体のみならずA-Bブロック共重合体を含む概念で用いるものである。

【0017】上記Aブロックであるスチレン系ブロック重合体としては、重量平均分子量が $1,000\sim10,000$ 程度であって、好ましくはガラス転移温度が 7°C 以上のものが好適に用いられる。また、上記Bブロックであるブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック等の共役ジエン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックとしては、重量平均分子量が $10,000\sim500,000$ 程度であって、好ましくはガラス転移温度が -20°C 以下のものが好適に用いられる。特に、ブタジエン重合体ブロックやイソブレン重合体ブロックの共役ジエン重合体ブロック

を水素添加して飽和し、残存二重結合を有しない重合体ブロックを用いることにより、耐熱性や耐候性を向上させることができる。

【0018】ここにおいて、AブロックとBブロックとの好ましいブロック重合体の重量比は、A/B=2/98~50/50であって、さらに好ましくはA/B=15/85~50/50である。

【0019】また、これらのスチレン系ブロック共重合体は1種のみでなく、2種以上を適宜混合して用いることにもよい。

【0020】本発明においては、さらに粘着剤中に、A-B-Aブロック共重合体のエポキシ化物由来の酸素原子を含有している。つまり、上記A-B-Aブロック共重合体に、A-B-Aブロック共重合体のエポキシ化物、より具体的にいうと、主としてA-B-Aブロック共重合体のうち、Bブロック重合体であるブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック等の共役ジエン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを部分的にエポキシ化したものが配合されている。

【0021】すなわち、A-B-Aブロック共重合体とエポキシ化されたA-B-Aブロック共重合体とを混合して用いることにより、ポリオレフィン系樹脂の表面に存在していると考えられるカルボキシル基、水酸基等が、これらと親和力の強いエポキシ基と化学反応あるいは結合を生じることにより、基材層と粘着剤層の密着力が増大すると考えられる。その一方で、Aブロック重合体のスチレン基部分がA-B-Aブロック共重合体と相溶性を示すことにより、さらに基材層と粘着剤層の密着力が増大し、その結果基材層と粘着剤層との間の投錨力が向上するものと考えられる。従って、上記したようにポリオレフィン系樹脂からなる基材層の表面をコロナ処理することにより、カルボキシル基や水酸基がより多く基材層表面に存在するようになり、より一層投錨力が向上するものと考えられる。

【0022】エポキシ化されたA-B-Aブロック共重合体のうちAブロック重合体については、上記A-B-Aブロック重合体と同様なブロック重合体が用いられる。また、Bブロックについては上記Bブロック重合体と同様なBブロック重合体であって、その一部がエポキシ化されたものであり、そのエポキシ当量はエポキシ化A-B-Aブロック共重合体に対し、概ね $100\sim1000\text{g/equiv}$ のものが用いられ、好ましくは $400\sim3000\text{g/equiv}$ のものが好ましく用いられる。なお、エポキシ当量は、臭化水素による滴定により測定されたオキシラン酸素濃度により算出されたものである。

【0023】また、A-B-Aブロック共重合体とエポキシ化物の比率としては、特に限定されるものではないが、A-B-Aブロック共重合体100重量部に対し、エポキシ化物1~20重量部程度が好適に用いられる。

【0024】さらに本発明における粘着剤層は、両ブロック共重合体のみによって形成することができるが、粘着特性を調整すべく必要に応じて、例えば α -ビネンや β -ビネン重合体、ジテルペン重合体、 α -ビネン・フェノール共重合体等のテルペン系樹脂、脂肪族系や芳香族系、脂肪族・芳香族共重合体系等の炭化水素系樹脂、その他ロジン系樹脂やクマロンインデン系樹脂、(アルキル)フェノール樹脂やキシレン系樹脂などの適当な粘着付与剤を配合できる。さらに、液状ポリマーやパラフィン系オイルなどの軟化剤、充填剤、顔料、老化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤など種々の添加剤を、本発明の目的範囲内で適当量配することができる。

【0025】このような粘着剤層は、例えば次のようにして基材層の片面に設けられる。上記粘着剤層を形成する成分を、トルエンやキシレン、酢酸エチルなどの有機溶媒に溶解若しくは懸濁させる。その後、基材層の片面若しくは基材層の表面処理面に当該溶液若しくは懸濁液を、例えばコンマコータに代表される各種ロールコータ、フォンテンブレードコータに代表される各種ブレードコータなどを用いて塗膜加工する。そして、乾燥して溶媒を揮散させた後に、30～60°Cに保存して数日間エージングすることにより、表面保護フィルムを作製できる。こうすることにより、基材層と粘着剤層との間の投錨性を確保できる。もちろん、無溶媒化の下で共押し出しして、表面保護フィルムを得ることも可能である。

【0026】また本発明においては、基材層表面に存在していると考えられる特にカルボシキル基と、エポキシ基との反応性を高めるため、前記溶媒若しくは懸濁液中に反応触媒を加えておくことが望ましい。当該触媒としては、係る観点より上記反応性を高めるものであれば特に限定されるものではないが、その後の処理において揮散等され、表面保護フィルム中に残存されないものが好ましく用いられる。当該触媒として、例えばアンモニア水あるいはトリエタノールアミンやメチルアミンなどの有機アミン類を挙げることができる。

【0027】粘着剤層の厚さとしては特に限定されるものではないが、一般的には0.1～100μm、好ましくは0.1～20μmに設定するのが望ましい。

【0028】

【実施例】次に、本発明の実施例に基づいて、本発明についてさらに詳細に説明する。以下の説明中、「%」は「重量%」を、「部」は「重量部」を示す。

【0029】(実施例1) 厚さ40μmのポリプロピレン-ポリエチレンブレンドフィルム(組成重量比：ポリプロピレン/ポリエチレン=8/2)のコロナ処理面に、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(日本ゼオン(株)社製、クインタック3450)100部と、テルペンフェノール系粘着付与剤3部及びエポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(MW=30,000 ブタジエン/スチレン重量比=60/

40 エポキシ当量1200g/equiv.)10部を、トルエンに均一に溶解して、固形分25%の粘着剤溶液を得た。

【0030】当該粘着剤溶液を、粘着剤層の厚みが10μmとなるように塗布した後、乾燥してロール状に巻き取り、実施例1の表面保護フィルムを得た。また、基材層の背面には予め粘着剤塗布と同様の工程により、長鎖アルキル系背面処理剤からなる厚み1.0μmの背面処理層を形成しておき、良好な巻き戻し性を確保した。

【0031】(実施例2)エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の配合量を3部に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2の表面保護フィルムを得た。

【0032】(実施例3)基材層として、コロナ処理された厚さ30μmの2軸延伸ポリプロピレンフィルムを用いた以外は、実施例1と同様にして実施例3の表面保護フィルムを得た。

【0033】(実施例4)基材層として、コロナ処理された厚さ30μmの2軸延伸ポリプロピレンフィルムを用いた以外は、実施例2と同様にして実施例4の表面保護フィルムを得た。

【0034】(比較例1)エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体を用いずに粘着剤層を形成した以外は、実施例1と同様にして比較例1の表面保護フィルムを得た。

【0035】(比較例2)エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体を用いずに粘着剤層を形成した以外は、実施例4と同様にして比較例2の表面保護フィルムを得た。

【0036】[評価試験] 上記各実施例及び比較例の表面保護フィルムを用いて、次の評価試験を行なった。なお、評価試験を行なうに際して、予め、40°Cで3日間エージングを行なった。

【0037】(接着力試験) 各表面保護フィルムを、三菱レーション(株)社製プリズムシート(商品名:ダイアートP-210)に貼付し、78N/cmの荷重をかけてラミネートして20分間放置した。その後、表面保護フィルムを20mm幅にカットし、引張試験機にて引っ張り速度0.3m/minで180°ピールして接着力試験を行い、剥離した時の荷重(gf/20mm)を測定した。

【0038】(投錨性試験) 各表面保護フィルムを、トルエンにて洗浄したBA処理ステンレス板に貼付し、78N/cmの荷重をかけてラミネートして20分間放置した。その後、表面保護フィルムを20mm幅にカットし、引張試験機にて引っ張り速度0.3m/minで180°ピールした時の糊残りを目視観察した。

【0039】上記各試験の結果を表1に示す。表1から分かるように実施例の表面保護フィルムにおいては、比較例に比べて遜色のない粘着力が得られた一方で、投錨

破壊が見られず、良好な表面保護フィルムを得ることができた。このように、ステレン系ブロック共重合体を主成分とする粘着剤層中に、エポキシ化されたステレン系ブロック共重合体を配合することにより、溶液若しくは懸濁液を用いた塗布工程によっても、投錨力に優れたポ

リオレフィン系フィルムをベースとした表面保護フィルムを得ることができた。

【0040】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
接着力 (gf/20mm)	5	8	5	8	4 ^{注2)}	4 ^{注2)}
投錨性 ^{注1)}	○	○	○	○	×	×

注1) ○: 糊残りなく投錨力良好

×: 糊残りが発生し投錨破壊

注2) 糊残り発生のため、参考値である。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、粘着剤層中に含有されたA-B-Aブロック共重合体のエポキシ化物由来の酸素原子が基材層のカルボキシル基等と反応若しくは結合が生じて、基材層との結合力が向上される。その結果、基材層と粘着剤層との間の投錨力が向上し、糊残りの少ない表面保護フィルムを提供できる。

【0042】特に本発明にあっては、粘着剤成分を溶解若しくは懸濁させた有機溶媒の溶液を塗布して形成する

ことが可能であって、粘着剤成分の組成比や被着体に適した基材層の選定を容易に行なえる。このため、被着体に応じた適切な表面保護フィルムを作製でき、表面保護フィルムの適用範囲が広げられる。

【0043】このとき、アンモニアや有機アミン類を有機溶媒中に反応触媒として加えたり、基材層表面にコロナ処理を施すことにより、より一層基材層と粘着剤層との間の投錨力を向上することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥村 和人

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AK03A AK04 AK07 AK12B
AK12J AK29B AK29J AL02B
AL02J AL02K AL05 AL06B
AT00 AT00A BA02 CA16
CB05B EH46 EJ55 GB08
GB51 GB81 JL02 JL13B
4J004 AA05 AA07 AB01 CA04 CC02
CD08 FA04
4J040 DM011 GA11 HA216 HB03
HB31 HC03 HC09 JA02 JA03
JA09 JB09 KA23 LA01 LA02
MA02 MA05 MA10 PA15 PA20
PA42

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-104030

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.CI.

C09J157/02

C09J 7/02

C09J125/16

C09J153/02

(21)Application number : 10-274817

(71)Applicant : ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1998

(72)Inventor : OKAZAKI TAKUMI

NAGAHARA EIJI

KARASHI YUICHI

(54) ADHESIVE COMPOSITION FOR SURFACE PROTECTIVE FILM, TACKIFIER THEREFOR AND SURFACE PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a adhesive composition for a surface protective film capable of providing surface protective films which have appropriate releasability and adhesion, is good in stain resistance (interfacial releasability) and is excellent in transparency and light-resistance, and a tackifier for the adhesive composition.

SOLUTION: In adhesive composition for a surface protective film having a transparent film as the base film comprising a base polymer containing a thermoplastic elastomer; a tackifier; and a plasticizer, as the tackifier is used a hydrogenation product of an aromatic hydrocarbon resin obtained by polymerizing polymerizable monomers in a C9 fraction which contain not less than 50 wt.% vinyltoluene and not more than 20 wt.% indene with a hydrogenation ratio of the aromatic ring in the aromatic hydrocarbon resin of not less than 50%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-104030

(P2000-104030A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl.
C 0 9 J 157/02
7/02
125/16
153/02

識別記号

F I
C 0 9 J 157/02
7/02
125/16
153/02

テマコード*(参考)
4 J 0 0 4
Z 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-274817

(22)出願日 平成10年9月29日(1998.9.29)

(71)出願人 000168414
荒川化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(72)発明者 岡崎 巧
大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学
工業株式会社研究所内
(72)発明者 永原 栄治
大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学
工業株式会社研究所内
(72)発明者 芥子 裕一
大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学
工業株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面保護フィルム用粘着剤組成物、当該粘着剤組成物用粘着付与剤および表面保護フィルム

(57)【要約】

【課題】 (1) 適度の剥離性と接着性を有し、(2) 汚染性(界面剥離)がよく、(3) 透明性、(4) 耐光性に優れた表面保護フィルムを提供しうる、表面保護フィルム用粘着剤組成物および当該粘着剤組成物用粘着付与剤を提供すること。

【解決手段】 热可塑性エラストマー(A)を含有するベースポリマーおよび粘着付与剤(B)を含有してなる透明フィルムを基材フィルムとする表面保護フィルム用粘着剤組成物において、粘着付与剤(B)として、C9留分中の重合性モノマーを重合して得られる芳香族系炭化水素樹脂の水素化物であって、該重合性モノマーがビニルトルエンを50重量%以上、インデンを20重量%以下の割合で含有し、かつ芳香族性炭化水素樹脂の芳香環の水素化率が50%以上のものを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性エラストマー(A)を含有するベースポリマー、粘着付与剤(B)および可塑剤(C)を含有してなる透明フィルムを基材フィルムとする表面保護フィルム用粘着剤組成物において、粘着付与剤(B)として、C9留分中の重合性モノマーを重合して得られる芳香族系炭化水素樹脂の水素化物であって、該重合性モノマーがビニルトルエンを50重量%以上、インデンを20重量%以下の割合で含有し、かつ芳香族性炭化水素樹脂の芳香環の水素化率が50%以上のものを用いることを特徴とする表面保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項2】 熱可塑性エラストマー(A)が、スチレンー共役ジエン系ブロック重合体の水素化物および／またはその変性物である請求項1記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項3】 熱可塑性エラストマー(A)100重量部に対し、粘着付与剤(B)10～300重量部、可塑剤(C)5～100重量部を配合してなる請求項1または2記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項4】 C9留分中の重合性モノマーを重合して得られる芳香族系炭化水素樹脂の水素化物であって、該重合性モノマーがビニルトルエンを50重量%以上、インデンを20重量%以下の割合で含有し、かつ芳香族性炭化水素樹脂の芳香環の水素化率が50%以上である請求項1～3に記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物に用いる粘着付与剤。

【請求項5】 透明な基材フィルムの表面に、請求項1～3に記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物層が設けられている表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面保護フィルム用粘着剤組成物、当該粘着剤組成物用粘着付与剤、および表面保護フィルムに関する。本発明の表面保護フィルムは、鋼板、化粧板、ガラス板、プラスチック板等の各種板材等の表面保護に用いられる。

【0002】

【従来の技術】板材等は建装材、家具、電化製品等の多岐に及ぶ用途で使用されている。かかる板材等には、流通加工時における表面保護や防塵等の目的で表面保護フィルムをラミネートしている場合が多くみられる。こうした目的で使用される表面保護フィルムは、通常、最終製品において剥離して用いられるため、(1)板材に対し適度な接着強度を有し、流通、エンボス、曲げ等の2次加工時には剥離がなく、かつ容易に剥離できること、(2)板材に対し汚染性がないこと(剥離状態が界面剥離であること)が要求される。また、表面保護フィルムには、(3)透明性を有し、板材表面を透視できることなどの性能も要求される。

【0003】従来より、このような表面保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等の透明な基材フィルムに、熱可塑性エラストマー、粘着付与剤および可塑剤等を含むゴム系等の粘着剤組成物を塗布したもののが使用されている。また、粘着剤組成物中の粘着付与剤としては透明性に優れるため主に水素化石油樹脂等が用いられている。しかし、水素化石油樹脂等の粘着付与剤を含有する粘着剤組成物は、耐光性が十分でないため、露光頻度が高い場所で長期間保管される場合には、表面保護フィルムの接着剤組成物層に黄変が生じる。こうした黄変は、粘着剤組成物に紫外線吸収剤等の添加剤を加えることで改善されるが、コストの面で不利になる。

【0004】

【本件が解決しようとする課題】本発明は、(1)適度の剥離性と接着性を有し、(2)汚染性(界面剥離)がよく、(3)透明性、(4)耐光性に優れた表面保護フィルムを提供しうる、表面保護フィルム用粘着剤組成物および当該粘着剤組成物用粘着付与剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性エラストマー(A)、粘着付与剤(B)および可塑剤(C)を含有してなる表面保護フィルム用粘着剤組成物の粘着付与剤(B)として、以下に特定する粘着付与剤を用いることにより前記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、熱可塑性エラストマー(A)を含有するベースポリマー、粘着付与剤(B)および可塑剤(C)を含有してなる透明フィルムを基材フィルムとする表面保護フィルム用粘着剤組成物において、粘着付与剤(B)として、C9留分中の重合性モノマーを重合して得られる芳香族系炭化水素樹脂の水素化物であって、該重合性モノマーがビニルトルエンを50重量%以上、インデンを20重量%以下の割合で含有し、かつ芳香族性炭化水素樹脂の芳香環の水素化率が50%以上のものを用いることを特徴とする表面保護フィルム用粘着剤組成物；熱可塑性エラストマー(A)が、スチレンー共役ジエン系ブロック重合体の水素化物および／またはその変性物である前記表面保護フィルム用粘着剤組成物；熱可塑性エラストマー(A)100重量部に対し、粘着付与剤(B)10～300重量部、可塑剤(C)5～100重量部を配合してなる前記表面保護フィルム用粘着剤組成物；C9留分中の重合性モノマーを重合して得られる芳香族系炭化水素樹脂の水素化物であって、該重合性モノマーがビニルトルエンを50重量%以上、インデンを20重量%以下の割合で含有し、かつ芳香族性炭化水素樹脂の芳香環の水素化率が50%以上である前記表面保護フィルム用粘着剤組成物に用いる粘着付与剤；透明な基材フィルムの表面に、請求項1～3

に記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物層が設けられている表面保護フィルム、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の表面保護フィルム用粘着剤組成物に用いる粘着付与剤（B）は、C9留分中の重合性モノマーを重合して得られる芳香族系炭化水素樹脂の水素化物であり該重合性モノマーがビニルトルエンを50重量%以上、インデンを20重量%以下の割合で含有し且つ芳香族系炭化水素樹脂の芳香環の水素化率が50%以上のものである。

【0008】C9留分とは、通常、ナフサのクラッキングにより得られたものをいい、C9留分中には重合性モノマーとして、例えばステレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、インデン類等、その他高沸点の化合物が含まれている。一般的なC9留分は、通常ビニルトルエン、インデンをそれぞれ40重量%程度含有し、残り20重量%程度がステレン等からなる。本発明では、こうしたC9留分を蒸留することにより、C9留分のインデン類や高沸点の化合物等を除去し、重合性モノマー中のビニルトルエン含有量が50重量%以上で、インデンの含有量が20重量%以下になるように調製したものを使いる。ビニルトルエン含有量は、好ましくは55重量%以上、より好ましくは60重量%以上あり多い程よく、インデンの含有量は好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下であり少ない程よい。重合性モノマーにおけるビニルトルエンの含有量が50%未満の場合またはインデンの含有量が20重量%を超える場合には、得られる芳香族系炭化水素樹脂の水素化物では耐光性を満足できなくなる。なお、芳香族系炭化水素樹脂は、かかる重合性モノマーを通常のカチオン重合により重合することにより得られる。

【0009】前記芳香族系炭化水素樹脂は、さらに芳香環の水素化率が50%以上となるように水素化されたものである。芳香核の水素化率が50%未満の場合には、耐光性を満足できない。

【0010】水素化反応は、前記芳香族系炭化水素樹脂の水素化率が前記範囲内（芳香環の水素化率が50%以上）となるように、水素化触媒の存在下に、条件を適宜に調整して行う。

【0011】水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ロジウム、ルテニウム、モリブデン等の金属またはこれらの酸化物、硫化物等の金属化合物等の各種のものを使用できる。かかる水素化触媒は多孔質で表面積の大きなアルミナ、シリカ（ケイソウ土）、カーボン、チタニア等の担体に担持して使用してもよい。本発明ではこれら触媒の中でも、水素化率を前記範囲内に調整し易いことや費用面からニッケルーケイソウ土触媒を使用するのが好ましい。触媒の使用量は、原料樹脂である芳香族系炭化水素樹脂の0.1～5重量%程度、好ましくは0.1～3重量%である。

【0012】水素化反応の条件は、水素化圧力は通常30～300Kg/cm²程度の範囲、反応温度は通常150～300°C程度の範囲で行う。好ましくは水素化圧力は100～200Kg/cm²であり、反応温度は200～280°Cである。水素化圧力が30Kg/cm²に満たない場合または反応温度が150°Cに満たない場合には水素化が進み難く、水素化圧力が300Kg/cm²を超える場合または反応温度が300°Cを超える場合には分解が起り軟化点が低下する傾向がある。また反応時間は通常1～7時間程度、好ましくは2～7時間である。前記水素化反応は芳香族系炭化水素樹脂を溶融して、または溶剤に溶解した状態で行う。溶剤としては、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、デカリン等を使用できる。

【0013】なお、触媒の使用量および反応時間については、反応形式として回分式を採用した場合について説明したが、反応形式としては流通式（固定床式、流動床式等）を採用することもできる。

【0014】こうして得られた芳香族系炭化水素樹脂の水素化物の軟化点は通常60～130°C程度、数平均分子量は300～2000程度が好ましい。

【0015】本発明の表面保護フィルム用粘着剤組成物は、熱可塑性エラストマー（A）を含有するベースポリマーに、前記粘着付与剤（B）および可塑剤（C）を配合したものである。

【0016】熱可塑性エラストマー（A）としては、ステレン、メチルスチレン等のステレン類と、ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類の共重合体またはブロック共重合体があげられる。ステレン類／共役ジエン類の重量比の比率は特に制限されないが、通常、10/90～50/50程度である。

【0017】熱可塑性エラストマー（A）の具体的としては、たとえば、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-イソブレン共重合体、ステレン-イソブレン-スチレントリブロック共重合体（SIS）、ステレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体（SBS）等を例示できる。さらに、熱可塑性エラストマー（A）としては、ステレン-ブタジエン共重合体の水素化物、ステレン-イソブレン共重合体の水素化物、SBSの水素化物〔（ステレン/エチレン）-（ブチレン/ステレン）共重合体〕（SEBS）、SISの水素化物〔（ステレン/エチレン）-（プロピレン/ステレン）共重合体〕（SEPS）等の前記共重合体またはブロック共重合体を水素化したものや、その変性物があげられる。なお、前記共重合体またはブロック共重合体の水素化率は特に限されず、また変性物としては前記共重合体またはブロック共重合体の一部にカルボキシル基や水酸基等の極性基を導入したもののなどの各種の変性物があげられる。かかる本発明の熱可塑性エラストマー（A）としては、SEBS、SEPS等のステレン-共役ジエン系ブ

ロック共重合体の水素化物および／またはその変性物が、耐光性に優れる点で好ましい。

【0018】また本発明のベースポリマーには、前記熱可塑性エラストマー（A）に加えて、被着体への密着性や加熱時の接着性を向上させるため、前記熱可塑性エラストマー（A）以外の熱可塑性ポリマーを使用することもできる。このような熱可塑性ポリマーとしては、エチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン・エチルアクリレート共重合体（EEA）、ブチルゴム（IR）、エチレン／プロピレン共重合体ゴム（EPR）等を例示できる。

【0019】（C）可塑剤としては、たとえば、炭化水素系可塑剤があげられる。炭化水素系可塑剤の具体的としては、流動パラフィン、ポリブテン、液状ポリブタジエン等を例示できる。また、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、グリコールエステル、りん酸エステル、エポキシ系可塑剤等の各種公知の可塑剤があげられる。

【0020】粘着剤組成物の組成比は、熱可塑性エラストマー（A）を含有するベースポリマー100重量部に対し、通常、前記粘着付与剤（B）10～150重量部程度および可塑剤（C）0～100重量部程度とするのが好ましい。かかる配合により接着性と剥離性とのバランスのよい粘着剤組成物が得られる。

【0021】前記粘着付与剤（B）の配合量が、ベースポリマー100重量部に対して10重量部未満では、接着力が十分でなく、逆に150重量部を超えて配合すると、接着力が強くなりすぎて、剥離性が悪化する傾向がある。

【0022】前記可塑剤（C）の配合量が100重量部を超えて配合すると、耐熱フロー温度が低下して、粘着材の剥離性が悪化する傾向がある。かかる観点から、可塑剤（C）の配合量は、5重量部以上、また90以下とするのがより好ましい。

【0023】本発明の粘着剤組成物は、前記の通り、熱可塑性エラストマー（A）を含有するベースポリマー、粘着付与剤（B）および必要に応じて可塑剤（C）を含むが、さらに本発明の目的を逸脱しない範囲で、ワックス類、無機充填剤、安定剤、脂肪酸アミド類、ポリエチレンイミンアルキルカルバミド類等を添加しても良い。

【0024】ワックス類としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィシャー・トロブッシュワックス、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アクタクチックポリプロピレン、およびこれらの変性物等が好適に利用される。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレー、酸化チタン、カーボンブラック等が好適に利用される。安定剤としては、ヒンダードフェノール系老化防止剤、ヒンダードアミン系老化防止剤や、各種の熱安定剤、耐候安定剤等が例示される。脂肪

酸アミド類としてはステアリルアミド、オレイルアミド、ラウリルアミド、エチレンステアリルアミド、N,N'一メチレンビスステアリルアミド等が例示され、ポリエチレンイミンアルキルカルバミド類としてはポリエチレンイミンのイミノ基に対しO、5-1、0当量結合しているものが好ましく、ポリエチレンイミンオクタデシルカルバミドが特に好適に使用されている。

【0025】このような本発明の粘着剤組成物の調製は、前記（A）成分、（B）成分および必要に応じて（C）成分、必要に応じて配合された任意成分を、ニーダ等の装置を用いて、成分に応じて溶融粘度を調整する。通常、180～200°C程度の温度で溶融混合することによって行なわれる。

【0026】前記本発明の粘着剤組成物は、透明な基材フィルム表面に塗布に供され、基材フィルム表面に粘着剤組成物層が設けられた表面保護フィルムが製造される。本発明の粘着剤組成物の各種基材フィルムへの塗布方法は特に限定ではなく、通常の粘着組成物を塗布する方法と同様の方法が可能である。例えば、フィルム基材に対し、ホットメルトアリケーターや2層押出成型法を用いて粘着剤組成物を塗布すること方法がある。なお、粘着剤組成物は、表面保護フィルムの用途に応じて、基材フィルムの片面または両面に塗布される。

【0027】透明な基材フィルムとしては、透明であれば特に制限されず、各種のフィルムを使用できる。たとえば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン- α オレフィン共重合体、プロピレン- α オレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン- n ブチルアクリレート共重合体、ポリプロピレン（ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー）等のポリオレフィン系樹脂、またはこれらポリオレフィン系樹脂の任意の組み合せによる混合物、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等があげられる。

【0028】

【発明の効果】本発明の表面保護フィルム用粘着剤組成物によれば、（1）適度の剥離性と接着性を有し、（2）汚染性（界面剥離）がよく、（3）透明性、（4）耐光性に優れた表面保護フィルムを提供できる。かかる表面保護フィルムは、耐光性に優れることから特に露光する頻度の高い部位に用いられる場合に有用である。

【0029】

【実施例】以下に、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら各例に制限されるものではない。なお、各例中、部はいずれも重量部である。

【0030】実施例1（粘着付与剤の製造）

ナフサのクラッキングで得られた通常のC9留分（重合性モノマー組成：ビニルトルエン37%、インデン35%、その他28%）を蒸留して得られた精製C9留分（重合性モノマー組成：ビニルトルエン58%、インデン9%、その他33%）を、カチオン重合によって重合して特殊C9系炭化水素樹脂（軟化点100°C、数平均分子量700）を得た。得られた特殊C9系炭化水素樹脂100部およびニッケルーケイソウ土触媒（「N-113」、日揮化学（株）製）2.0部をオートクレーブに仕込み、水素圧200kg/cm²、反応温度270°C、反応時間5時間の条件下に、水素化反応を行った。反応終了後、得られた樹脂をシクロヘキサン300部に溶解し、ろ過により触媒を除去した。その後、攪拌羽根、還流コンデンサー、温度計、温度調節器及び圧力表示計の取り付けられた1リットル容のセパラブルフラスコにろ液および、酸化防止剤（「イルガノックス1010」、日本チバガイギー（株）製）0.35部を入れ、200°C、20torrまで徐々に昇温・減圧して溶媒を除去し、数量平均分子量790、軟化点102.5°C、芳香環の水素化率94%の水素化C9系炭化水素樹脂（粘着付与剤a）98部を得た。得られた粘着付与剤aの物性を表1に示す。

【0031】なお、水素化率は、原料樹脂及び得られた水素化樹脂の¹H-NMRの7ppm付近に現れる芳香環のHースペクトル面積から以下の式に基づき算出し

	粘着付与剤	原料樹脂	水素化条件				粘着付与剤の物性			
			触媒量(%)	温度(°C)	水素圧(kg/cm ²)	時間	軟化点(°C)	数平均分子量	芳香環の水素化率(%)	
実施例1	a	*1	2.0	270	200	5	102	790	94	
実施例2	b	*1	0.7	275	200	5	98	780	65	
比較例1	c	*2	1.2	300	200	5	100	700	95	
比較例2	d	*2	0.6	290	200	2	101	720	70	

【0036】表中、*1は特殊C9系炭化水素樹脂（重合性モノマー組成：ビニルトルエン58%、インデン9%、その他33%、軟化点100°C、数平均分子量700）を示し、*2はC9系炭化水素樹脂（重合性モノマー組成：ビニルトルエン37%、インデン35%、その他28%、軟化点120°C、数平均分子量740）を示す。

【0037】実施例3～5、比較例3～7（表面保護フィルム用粘着剤組成物の調製および表面保護フィルムの製造）

熱可塑性エラストマー（A）、粘着付与剤（B）および可塑剤（C）、さらにその他の成分を表2に示す割合で配合した後、2軸の混練押出し機を用いて220°Cで混練して粘着剤組成物を調製した。これを一軸押出し成型機を用い共押出し法によって厚さ60μmのポリビロビレンフィルムの片面に厚さ10μmの粘着剤組成物層を積層し、表面保護フィルムを製造した。得られた表面保護フィルムについて、以下の評価を行なった。評価結果を表2に示す。

た。

水素化率=〔1-(水素化樹脂のスペクトル面積/原料樹脂のスペクトル面積)〕×100(%)。また、軟化点は、JIS K 2531の環球法による。

【0032】実施例2（粘着付与剤の製造）

実施例1において、水素化条件を表1に示すように変えた他は、実施例1と同様にして粘着付与剤bを製造した。得られた粘着付与剤bの物性を表1に示す。

【0033】比較例1（粘着付与剤の製造）

実施例1において、特殊C9系炭化水素樹脂の代わりに、ナフサのクラッキングで得られた通常のC9留分（重合性モノマー組成：ビニルトルエン37%、インデン35%、その他28%）をそのままカチオン重合によって重合したC9系炭化水素樹脂（軟化点120°C、数平均分子量740）を用い、水素化条件を表1に示すように変えた他は実施例1と同様にして芳香環の水素化率95%の粘着付与剤cを製造した。得られた粘着付与剤cの物性を表1に示す。

【0034】比較例2（粘着付与剤の製造）

比較例1において、水素化条件を表1に示すように変えた他は比較例1と同様にして芳香環の水素化率70%の粘着付与剤dを製造した。得られた粘着付与剤dの物性を表1に示す。

【0035】

【表1】

【0038】剥離性および汚染性：SUS板に表面保護フィルムを圧着したのち、JIS規格「PSTC-1（180度剥離方、引き剥がし速度300mm/分）」に従って剥離しその剥離状態を調べた。表2中、界面：界面剥離、凝集：凝集剥離（被着体に粘着材が残ったまま剥離する現象）を示す。

【0039】耐光性：表面保護フィルムにキセノンランプを72時間連続照射し、黄変度合いを目視で評価した。

【0040】なお、表2中、①：SIS（商品名クレイトンTR1107、シェル化学（株）製）、②SEBS（商品名クレイトンG-1652）、③水素化石油樹脂（商品名アイマープ-100、出光石油化学（株）製）、④ポリブテン（商品名HV-100、日本石油化学（株）製）、⑤ワックス（商品名ネオワックスL、ヤスハラケミカル（株）製）、⑥酸化防止剤（商品名イルガノックス1010、日本チバガイギー社製）を示す。

【0041】

【表2】

		実施例			比較例				
		3	4	5	3	4	5	6	7
粘着剤の組成	A成分 ①	100	100	0	100	100	0	100	0
	②	0	0	100	0	0	100	0	100
	B成分 a	20	0	20	0	0	0	0	0
	b	0	20	0	0	0	0	0	0
	c	0	0	0	20	0	20	0	0
	d	0	0	0	0	20	0	0	0
C成分	③	0	0	0	0	0	0	20	20
	④	50	50	50	50	50	50	50	50
	⑤	55	55	0	55	55	0	55	0
評価	⑥	1	1	1	1	1	1	1	1
	剥離性汚染性	界面	界面	界面	界面	凝聚	界面	界面	界面
耐光性		無色	微黄色	無色	黄色	黄色	黄色	黄色	黄色

【0042】表2から、本発明の表明保護フィルムは、剥離性、汚染性、耐光性に優れていることが認められ

る。なお、本発明の表明保護フィルムは適度の接着性も有していた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA05 AA07 AA17 AB01 CA04
 CA05 CA06 CC02 FA04
 4J040 DM011 DN032 GA05 GA07
 JA09 JB09 KA26 KA31 LA06
 LA07

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-176581

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl. C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02

(21)Application number : 07-338933

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1995

(72)Inventor : OOSHIMA TETSUAKI
IIZUKA HIROYASU

(54) TACKY TAPE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tacky tape, having an extremely flexible body and hand-cutting properties and hardly leaving a paste.

SOLUTION: This tacky tape is obtained by foaming a polyolefin layer on one surface of a nonwoven fabric and a tacky agent layer on the other surface. The nonwoven fabric comprises fibers at least partially comprising a polyester or a polyolefin and the fibers are oriented at (1:1) to (8:1) ratio of longitudinal: transverse directions. Thermal compressing treatment of the nonwoven fabric is carried out in a part at $\geq 15\%$ area ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-176581

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 J 7/02

識別記号 J HW
J JA
J J X

F I
C 0 9 J 7/02

技術表示箇所
J HW
J JA
J J X

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平7-338933

(22)出願日 平成7年(1995)12月26日

(71)出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72)発明者 大島 徹昭
埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式
会社内
(72)発明者 飯塚 裕保
埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式
会社内

(54)【発明の名称】 粘着テープ

(57)【要約】

【課題】 腰が非常に柔軟で、手切れ性があり、糊残り
の少ない粘着テープを提供する。

【解決手段】 不織布の一面にポリオレフィン層を形成
し、他面に粘着剤層を形成してなる粘着テープであつ
て、上記不織布が、繊維の少なくとも一部がポリエステ
ルまたはポリオレフィンからなり、その繊維の配列が
縦：横比で1：1～8：1である不織布に面積比で15
%以上の部分に加熱圧縮処理を施したものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不織布の一面にポリオレフィン層を形成し、他面に粘着剤層を形成してなる粘着テープであって、上記不織布が、繊維の少なくとも一部がポリエステルまたはポリオレフィンからなり、その繊維の配列が縦：横比で1：1～8：1である不織布に面積比で15%以上の部分に加熱圧縮処理を施したものであることを特徴とする粘着テープ。

【請求項2】 粘着剤層の主成分がスチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体と天然ゴムからなり、このスチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体と天然ゴムの含有比は重量比で25：75～80：20であることを特徴とする粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、不織布を支持体とした粘着テープに関する。

【0002】

【従来の技術】 不織布を支持体とする粘着テープは知られており（たとえば、昭和60年3月2日粘着テープ工業会発行「粘着ハンドブック」第58頁参照）、床養生用、封緘用、結束用、引越し仮止め用、製本・補修用、ポスター貼り用、ラインテープ用、表面保護用、マスキング用、電気絶縁用等種々の用途に用いられている。

【0003】 ところで、粘着テープは支持体、粘着剤及び粘着剤の塗布量等の要素が三位一体となってその性能を発現するものであり、個々の要求品質を十分に満たすためには、それぞれに最適な要素を組み合わせた設計が必要とされる。

【0004】 不織布を支持体とする粘着テープにおいて、支持体の不織布としては、適度な柔軟性と強度を有し、この柔軟性と強度を簡単に調整でき、手切れ性を有していることが一般に要求され、また、この支持体に塗布された粘着剤層としては、糊残りしないこと、耐候性に優れていること、再剥離性に優れていること等が要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、支持体や粘着剤層に要求される上記の性能の全てが十分に発現され得るような粘着テープは未だみられなかった。

【0006】 この発明は、上記の点に鑑み、腰が非常に柔軟で、手切れ性があり、糊残りの少ない粘着テープを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載に係る発明は、不織布の一面にポリオレフィン層を形成し、他面に粘着剤層を形成してなる粘着テープであって、上記不織布が、繊維の少なくとも一部がポリエステルまたはポリオレフィンからなり、その繊維の配列が縦：横比で1：1～8：1である不織布に面積比で15%以上の部分に

加熱圧縮処理を施したものであることを特徴とする粘着テープである。

【0008】 請求項2記載に係る発明は、粘着剤層の主成分がスチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体と天然ゴムからなり、このスチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体と天然ゴムの含有比は重量比で25：75～80：20であることを特徴とする請求項1記載の粘着テープである。

【0009】 この発明において、支持体の不織布を構成する繊維としてのポリエステルまたはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンは、糸径が1.0～2.5μのものが好適に用いられる。

【0010】 そして、縦方向に配列された繊維と横方向に配列された繊維の比率は1：1～8：1であることが必要である。縦配列が横配列1に対して1未満であると、粘着テープにした際の縦伸度が大きくなり過ぎ、貼付作業性が低下し、逆に、縦配列が横配列1に対して8を超えると、縦伸度が抑えられ過ぎ、再剥離時に支持体の応力緩和が十分に働くことなく、再剥離時や巻きほぐし時に支持体が破断してしまう恐れがあるからである。

【0011】 不織布に面積比で15%以上の部分に加熱圧縮処理を施すことが必要であり、この加熱圧縮処理を施すことにより不織布の伸びを抑えることができるものであり、好ましくは20%以上を必要とする。不織布の加熱圧縮面積は、建築塗装用、電気絶縁用には約20～30%、シーリングには約25～28%、車両塗装用には20～100%が適当である。

【0012】 上記の加熱圧縮手段としては、熱ロール間を通して圧縮する方法が推奨される。例えば、約200～300°Cの熱ロールでロール圧6～10kg/cmで処理する。

【0013】 また、不織布の一面に形成されるポリオレフィン層は、ポリエチレン、ポリプロピレン等をラミネートすることによって形成されるものであり、通常、8～25μ程度の厚さとされる。8μ未満では、支持体の腰が弱すぎ、25μを超えると逆に腰が強くなりすぎるからである。

【0014】 また、請求項2記載に係る発明においては、SISと天然ゴムとが粘着剤層の主成分であるが、これに通常は粘着付与樹脂、軟化剤等が添加され、また、必要に応じて老化防止剤、充填剤、顔料等が添加される。

【0015】 粘着剤の主成分のSISと天然ゴムは、その含有比は重量比で25：75～80：20であるのは、SISが25重量部未満であると再剥離時に糊残りが起こり易くなり、逆に80重量部を超えると濡れ性が小さくなつて粘着性が十分に発現されなくなるからである。

【0016】 粘着付与樹脂としては、従来から用いられているものが使用でき、例えば、ロジン、変性ロジン、

ロジンエステル等のロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、クマロン-インデン樹脂、各種の石油樹脂、スチレン系樹脂等があげられる。この粘着付与樹脂の添加量は、SISと天然ゴム100重量部に対して20~70重量部が好ましい。20重量部未満では粘着付与機能が十分に発現されず、70重量部を超えるとT_g（ガラス転移温度）が上がるため、常温域でも糊残りし易くなるからである。

【0017】軟化剤としては、各種の石油系オイル、トル油、ポリブテン等があげられる。この軟化剤の添加量としては、SISと天然ゴム100重量部に対して2~40重量部が好ましい。2重量部未満では濡れ性が小さくなつて粘着性が十分に発現されず、40重量部を超えると糊残りし易くなるからである。

【0018】また、低分子量ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等を添加することができ、これらをSISと天然ゴム100重量部に対して0.5~40重量部程度添加することより、再剥離性を向上させることができる。

【0019】粘着剤層は、粘着剤を固形分で30~100g/m²の割合で支持体に塗布して形成したものであることが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】この発明の実施の形態を以下の実施例により説明する。なお、実施例中の「部」は「重量部」を意味する。

【0021】（実施例1）支持体として、ポリエステル糸（糸径平均2.0μ）からなり、縦：横比2:1の織目タイプの不織布（坪量15g/m²）の背面にポリプロピレンを20μ厚さにラミネートしたものについて、その面積比で20%の部分に加熱圧縮処理を施したもの（厚さ60μ）を用い、粘着剤としては、SIS50部、天然ゴム50部、テルペン樹脂50部及びポリブテン10部の組成からなるものを用いた。上記粘着剤を上記支持体に粘着剤層が50μとなるように塗布し、120°Cの乾燥オーブンにて2分間乾燥して粘着テープを得た。

（実施例2）粘着剤として、SIS50部、天然ゴム5

0部、テルペン樹脂50部及び低分子量ポリエチレンワックス10部の組成からなる粘着剤を用いたこと以外は実施例1と同様にして粘着テープを得た。

（実施例3）SIS10部、天然ゴム90部、テルペン樹脂50部及びポリブテン10部の組成からなる粘着剤を用いたこと以外は実施例1と同様にして粘着テープを得た。

（比較例1）不織布を面積比で10%の部分に加熱圧縮処理を施したこと（支持体の厚さ60μ）以外は実施例3と同様にして粘着テープを得た。

（比較例2）手切れ性のある一軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ40μ）を支持体として用い、実施例3で用いた粘着剤を用いたこと以外は実施例1と同様にして粘着テープを得た。

【0022】上記の粘着テープのそれぞれについて、ボールタック（1/32インチ）、SP粘着力（g/15mm）、引張強さ（kg/15mm）及び伸度（%）を測定するとともに、手切れ性及び糊残りについての実用試験を行つた。

【0023】上記の測定方法及び評価方法は次のとおりの方法によつた。

ボールタック：JIS Z 0237に規定するボールタック試験法に準拠。

SP粘着力：JIS Z 0237に規定する粘着力（180°引きはがし法）試験法に準拠。

引張強さ及び伸度：JIS Z 0237の引張強さ及び伸び試験法に準拠。

手切れ性：各粘着テープについて、7名の被験者の官能試験により優（○）、良（△）、不良（×）の三段階の評価を行つた。

糊残り：SP板に各サンプルを貼付した後、南面に2週間屋外暴露の後、ショッパーにて180°C方向に引きはがした時の面積比率（%）を測定計算した。なお、実施例1、2の粘着テープは、被着体に数cmのところにおくと、自ら被着体に接近して仮着した。

これらの結果は表1に示すとおりであった。

【0024】

【表1】

	実施例			比較例	
	1	2	3	2	3
S P 粘着力 (g/15mm)	235	210	285	295	265
ホールタック (1/32インチ)	24	16	25	26	11
引張強度 (kg/15mm)	2.7	3.1	3.0	2.4	2.9
伸 度 (%)	25	22	23	35	199
手切れ性	○	○	○	×	△
糊残り (%)	10	0	30	-	>90

【0025】

【発明の効果】以上述べたように、この発明の粘着テープは、本質的に手切れ性を有しており、繊維の配列を縦：横比で1：1～8：1の範囲内で変えたり、加熱圧縮比率を変える等によって、その手切れ強度を調整でき、用途による粘着テープの品質設計が容易となり、また、腰が非常に柔軟であって被着体に数cmのところに近づけると、誘引されて被着体に仮着されるので圧着し

ないうちは何度でも剥がして貼付位置を修正することができる。

【0026】さらに、この発明の粘着テープにおいては、粘着剤の主成分をSISと天然ゴムとし、その含有比を重量比で25：75～80：20とすることにより、粘着力と再剥離性のバランスがとれ、より再剥離性に優れている。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-020881

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.CI.

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J153/00

(21)Application number : 07-172314

(71)Applicant : SONY CHEM CORP

(22)Date of filing : 07.07.1995

(72)Inventor : MURAKAMI SEIHO

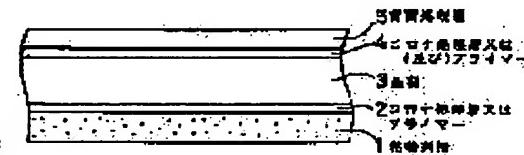
(54) ADHESIVE AND ADHESIVE TAPE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive and an adhesive tape excellent in low temperature adhesivity, heat resistance and UV light resistance and capable of preventing the staining of adherends.

SOLUTION: An adhesive layer 1 comprising an adhesive is formed on the adhesive-treated surface of a polyolefin film 3.

The adhesive comprises 100 pts.wt. of a thermoplastic saturated block polymer, 1–20 pts.wt. of a thermoplastic unsaturated block polymer and 2–90 pts.wt. of an adhesivity-imparting resin. The thermoplastic saturated block polymer is e.g. styrene/ethylene-styrene/styrene block copolymer. The thermoplastic unsaturated block polymer is e.g. styrene/isoprene/styrene block copolymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.06.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-20881

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 J 7/02	J KE		C 09 J 7/02	J KE
	J J Y			J J Y
	J KK			J KK
153/00	J D J		153/00	J D J

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全6頁)

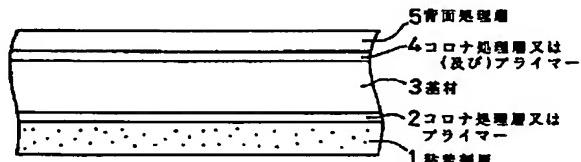
(21)出願番号	特願平7-172314	(71)出願人	000108410 ソニーケミカル株式会社 東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号
(22)出願日	平成7年(1995)7月7日	(72)発明者	村上 正峰 栃木県鹿沼市さつき町18番地 ソニーケミカル株式会社鹿沼工場内
		(74)代理人	弁理士 松隈 秀盛

(54)【発明の名称】 粘着剤および粘着テープ

(57)【要約】

【目的】 低温接着性および耐熱耐紫外線性にすぐれ、被着材に対する汚染を防止することができる粘着剤および粘着テープを得ることを目的とする。

【構成】 本発明の粘着テープは、ポリオレフィンフィルム3の接着処理面2に、粘着剤による粘着剤層1を形成したものである。ここで、粘着剤は、熱可塑性飽和ブロックポリマー100重量部、熱可塑性不飽和ブロックポリマー1~20重量部、および粘着付与樹脂2~90重量部からなる。熱可塑性飽和ブロックポリマーとしては、スチレン/エチレン-ブチレン/スチレンブロック共重合体を用いた。また、熱可塑性不飽和ブロックポリマーとしては、スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体を用いた。



本発明の粘着剤を使用した粘着テープ*

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性飽和ブロックポリマー100重量部、熱可塑性不飽和ブロックポリマー1~20重量部、および粘着付与樹脂2~90重量部からなることを特徴とする粘着剤。

【請求項2】 熱可塑性飽和ブロックポリマーは、ステレン／エチレン－ブチレン／ステレンブロック共重合体であることを特徴とする請求項1記載の粘着剤。

【請求項3】 熱可塑性不飽和ブロックポリマーは、ステレン／イソプレン／ステレンブロック共重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の粘着剤。

【請求項4】 平均粒径が12μm以下のポリオレフィン系樹脂粒子を、粘着剤樹脂100重量部に対し、15重量部以下を配合したことを特徴とする請求項1、2、または3記載の粘着剤。

【請求項5】 プラスチックフィルムの接着処理面に、請求項1、2、3、または4記載の粘着剤による粘着剤層を形成したことを特徴とする粘着テープ。

【請求項6】 ポリオレフィンフィルムの接着処理面に、請求項1、2、3、または4記載の粘着剤による粘着剤層を形成したことを特徴とする粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粘着剤に関し、特に、熱、紫外線に対する耐久性の優れた粘着剤に関するものである。また、本発明は粘着テープに関し、特に、耐熱、耐紫外線に優れたフィルムに積層することにより、各種の材料、製品に粘着して室内、屋外などの環境下で使用可能な表面保護用粘着テープに利用可能な粘着テープに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、室内、屋外などの環境下で各種の材料、製品を保護するために、表面保護用の粘着テープが、多く用いられてきた。これらの粘着テープには、粘着剤が使用されているが、飽和ブロックポリマー、すなわちステレン／エチレン－ブチレン／ステレン(A/C/A)型ブロックポリマーをベースにした再剥離型粘着剤組成物が公知となっている。

【0003】このステレン／エチレン－ブチレン／ステレン型飽和ブロックポリマーは、耐熱性、紫外線抵抗性(耐候性)などが優れている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来のステレン／エチレン－ブチレン／ステレン型飽和ブロックポリマーは、耐熱性、紫外線抵抗性(耐候性)などが優れているが、ソフトセグメントを構成するエチレン－ブチレン相のガラス転移温度が約-40°Cと高く、また、粘着付与樹脂との相溶性が劣っていた。そのため、再剥離型粘着剤組成物として次のとく欠点を有していた。

【0005】すなわち、低温接合作業温度が高いこと、また、長時間の紫外線照射後接着力が増加し剥離しにくくなり、基材破壊が発生し再剥離性が低下すること、さらに、被着材に対し汚染が発生することなどがあげられる。

【0006】本発明はこのような課題に鑑みてなされたものであり、低温接着性および耐熱耐紫外線性にすぐれ、被着材に対する汚染を防止することができる粘着剤および粘着テープを得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の粘着剤は、熱可塑性飽和ブロックポリマー100重量部、熱可塑性不飽和ブロックポリマー1~20重量部、および粘着付与樹脂2~90重量部からなるものである。

【0008】また、本発明の粘着剤は、熱可塑性飽和ブロックポリマーが、ステレン／エチレン－ブチレン／ステレンブロック共重合体である上述構成の粘着剤である。

【0009】また、本発明の粘着剤は、熱可塑性不飽和ブロックポリマーが、ステレン／イソプレン／ステレンブロック共重合体である上述構成の粘着剤である。

【0010】また、本発明の粘着剤は、平均粒径が12μm以下のポリオレフィン系樹脂粒子を、粘着剤樹脂100重量部に対し、15重量部以下を配合した上述構成の粘着剤である。

【0011】また、本発明の粘着テープは、プラスチックフィルムの接着処理面に、上述構成の粘着剤による粘着剤層を形成したものである。

【0012】また、本発明の粘着テープは、ポリオレフィンフィルムの接着処理面に、上述構成の粘着剤による粘着剤層を形成したものである。

【0013】本発明の粘着剤は、ステレン／エチレン－ブチレン／ステレンブロック共重合体である熱可塑性飽和ブロックポリマー100重量部、ステレン／イソプレン／ステレンブロック共重合体である熱可塑性不飽和ブロックポリマー1~20重量部、および粘着付与樹脂2~90重量部からなるものであり、また、本発明の粘着テープは、プラスチックフィルムの接着処理面に、上述の粘着剤による粘着剤層を形成したものであるので、粘着剤層の熱および紫外線に対する抵抗力が大きくなり、基材との密着力も向上する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の粘着剤および粘着テープの一実施例について図1および表1を参照しながら説明する。

【0015】まず、本実施例に用いた粘着剤の組成について、表1を参照しながら説明する。

【0016】

【表1】

【0017】ベースポリマーとしては、飽和ブロック重合体と不飽和ブロック重合体の混合物を用いた。また、比較のために、飽和ブロック重合体または不飽和ブロック重合体を単独で用いた。

【0018】飽和ブロック重合体としては、構造がステレン／エチレンーブチレン／ステレン（A／C／A）からなるゴムを使用した。具体的には、シェル化学（株）の商品名G1657（ステレン13%、エチレンーブチ

レン87%、直鎖型)、G1652(ステレン29%、エチレン-ブチレン71%、直鎖型)、G1726X(ステレン30%、エチレン-ブチレン70%、直鎖型)を使用した。なお、飽和ブロック重合体中のステレン含有量は、25%以下、好ましくは20%以下のものが低温での接合作業性を改良するのに有効である。

【0019】不飽和結合を有するブロック重合体としては、構造がスチレン／イソブレン／スチレン（A／B／

A) からなるゴムを使用した。具体的には、シェル化学(株)の商品名D1107(ステレン14%、イソブレン86%、直鎖型)、D1320(ステレン10%、イソブレン90%、側鎖型)を使用した。なお、このほか、シェル化学(株)の商品名D1117(ステレン17%、イソブレン83%、直鎖型)も用いることができる。

【0020】上記の不飽和結合を有するブロック重合体は熱、紫外線の作用により分解し、長期間の使用し耐え難いものである。しかし、飽和ブロック重合体とブレンドすることにより耐久性が著しく改良されると同時に低温接合温度も改良される。

【0021】本実施例では、前述の飽和ブロック重合体100重量部に対し、不飽和ブロック重合体0.5部～30重量部、好ましくは1.0～20重量部の範囲が最適である。ここで、不飽和ブロック重合体が、0.5部未満では低温接合性の改良が十分でなく、また30重量部を越えると紫外線及び熱の作用で接着力が上昇し、再剥離性が低下する。

【0022】粘着付与剤としては、前述のゴム相と相溶し粘着性を付与させ、かつ、熱および紫外線の作用に対し耐久性の良好なる樹脂を用いた。具体的には、これらの樹脂として脂肪族炭化水素樹脂(エスコレツツ1401、エッソ化学(株))、水添テルペン(クリアロンP85、ヤスハラケミカル(株))、脂環族炭化水素樹脂(P70、P90、P100、荒川化学(株))を用いた。このほか、脂環族炭化水素樹脂(エスコレツツ5300、トーネックス(株))なども用いることができる。

【0023】粘着付与剤の配合量は、飽和ブロック重合体100部、不飽和ブロック重合体0.5～30部に対し、0.5～100部、好ましくは2～90部の範囲が最適である。なお、粘着付与剤の量が、0.5部より少ないと十分な接着力が得られなく、保管、輸送中に剥がれたりする。また、100部を越えると常態および熱紫外線の作用で接着力が上昇し、再剥離性が低下する。さらに、低温での接合性も悪くなる。

【0024】不飽和ブロック重合体の熱に対する耐久性を付与させるため、酸化防止剤を配合した。酸化防止剤として通常の酸化防止剤を用いた。具体的には、酸化防止剤としてイルガノックス1010を用いた。配合量としては、樹脂分100重量部に対し2%以下、好ましくは1%以下でよい。このほか、酸化防止剤としてイルガノックス1076、イルガノックス1035なども用いることができる。

【0025】飽和および不飽和ブロック重合体、特に不飽和ブロック重合体の紫外線による劣化防止のため、紫外線吸収剤を配合した。具体的には、紫外線吸収剤として、ベンゾトリアゾール系のチヌビン1130を用いた。添加量としてブロック重合体100重量部に対し3

重量部以下が最適である。このほか、紫外線吸収剤として、ベンゾトリアゾール系、たとえばチヌビンP、チヌビン571、チヌビン327、または、ベンゾフェノン系たとえばチヌビン120などを用いることができる。

【0026】粘着剤の初期粘着力を改良し、かつ、経時に対する剥離を容易にするため、フィラーを配合した。フィラーとしては、本実施例の粘着剤と親和性の優れたもの、すなわち、平均粒径が12μm以下のポリオレフィン系のものを用いた。具体的には、LE1080(平均粒径6μm、住友精化(株))を用いた。このほか、例えばEA209(平均粒径12μm)、ファインEA209(平均粒径6μm)(住友精化(株))なども用いることができる。

【0027】配合量としては、粘着剤樹脂100重量部に対し、15部以下で用いる。15部より多い場合、粘着剤層の表面が不活性になり、常態接着力、タックが低下し、低温での接合作業性も低下し好ましくない。また、基材に対する密着性も低下し好ましくない。

【0028】次に、上述の粘着剤を使用した粘着テープについて、図1を参照しながら説明する。

【0029】図1に示す基材3としては、厚さが30～150μmで、柔軟なフィルムを用いた。好ましいフィルムとして耐熱耐候性の優れたプラスチックフィルムが有用である。このようなフィルムとして、ポリエチレンフィルム、エチレンとプロピレンのランダム重合体、エチレンとプロピレンのブロック重合体より構成されるフィルムを使用する。ポリオレフィン樹脂よりなるフィルムは表面が不活性なため放電処理加工により表面を活性にしたものを使いる。

【0030】このほかに、塩ビフィルム、耐候性ポリエスチルフィルムを用いることができる。テープ形成性および耐候性向上のため、プライマーまたは背面処理剤層を設けることにより目的を達成することができる。

【0031】上述の基材フィルム3に粘着剤層1を形成させる方法として、基材の物性によって異なるが基材フィルムに直接塗布するか、または、剥離紙、剥離フィルムに塗布し転写させる方法を用いることができる。上述の基材に対し、本実施例の粘着剤組成物の塗布厚さは、5μm～60μm、好ましくは7μm～50μmの範囲が最適である。

【0032】表1に示す実施例1～10、比較例1～5では、粘着剤組成物をポリエチレンとポリプロピレンのブロックポリマーの組成よりなる耐候性の優れた押し出しフィルムの両面にコロナ処理をした厚さ50μmの一方の面に耐熱、耐候性の優れたプライマーと剥離層を形成させ、フィルムの他面に乾燥厚13～17μmになるよう粘着剤層を設けたテープを作製した。

【0033】次に、上述で得られた粘着テープについてその特性を試験し評価した。その試験方法について表1を参照しながら説明する。

【0034】粘着剤の初期特性項目の欄の接着力（180度剥離）については、JIS Z 0237に規定された試験方法にしたがって試験し接着力を求めた。耐熱（100°C × 210時間）の欄の接着力については、上述の接着力試験片を100°C乾燥炉中に210時間放置してから、標準状態23±2°C、65±5%RHで安定化させた後、接着力（180度剥離）を求めた。促進耐候性（300時間）の欄の紫外線照射後の接着力については、上述の接着力試験片をサンシャインカーボンウエザ・オーメータで紫外線を300時間照射させ、その後標準状態に安定化させ、接着力（180度剥離）を求めた。

【0035】ここで、表面保護用粘着剤としての剥離力（180度剥離）は、初期状態で30~600g/2cmの範囲が好ましく、促進劣化後で1300g/2cm以下が好ましい。また、被着材および基材フィルムの破断、粘着剤の劣化により被着材に転着汚染などが発生してはならない。

【0036】タック（球転法）については、JIS Z 0237に規定されている試験方法に準じて試験した。

【0037】低温接着温度については、ループタック法により試験した。その手順を説明すると、まず、試験テープを幅2.5cm×長さ10cmに切り出す。次に、温度調節可能な恒温室内試験テープ、被着材（JIS Z 0237にて指定されているステンレス板）を測定温度条件下で安定化させる。次に、幅2.5cm×長さ10cmの試験テープ背面の両端を重ね被着体の表面に粘着面を5秒間接触させる。試験テープをゆっくり持ち上げて被着体に対する粘着剤の付着の有無を調べた。付着する最も低い温度を低温接着温度とした。

【0038】汚染については、耐熱、促進耐候試験後の試験片の剥離後の被着体の表面を目視で観察し判別した。

【0039】再剥離性については、90度方向に手で剥離した場合、剥離が容易で転着、基材破断のないことを判断の基準とした。

【0040】上述の評価項目について、本実施例で作製した粘着テープについて評価した。その結果は表1に示すとおりである。表1からわかるように、実施例1~10については、粘着剤の初期特性項目の欄の接着力、耐熱（100°C × 210時間）の欄の接着力、および促進耐候（300時間）の欄の接着力ともに満足すべき結果が得られた。また、耐熱（100°C × 210時間）の欄の汚染および再剥離性、ならびに、促進耐候（300時間）の欄の汚染および再剥離性についても、満足すべき結果が得られた。これに対して、比較例1~5においては、耐熱（100°C × 210時間）の欄の汚染および

再剥離性、ならびに、促進耐候（300時間）の欄の汚染および再剥離性について、いずれかまたはすべての項目について好ましくない結果となった。

【0041】以上のように、本実施例では、ソフトセグメントとしてポリイソブレンをゴム相に有する不飽和ブロックポリマー（スチレン/イソブレン/スチレン）（A/B/A）を飽和ブロックポリマー（A/C/A）にブレンドすることにより、従来の欠点である低温での接合温度を改良することができた。この理由として、ポリイソブレンはガラス転移温度が-73°Cと低く、また各種の粘着付与樹脂との相溶性がきわめて良いためであると考えられる。すなわち、飽和ブロックポリマーのゴム相を構成するエチレン-ブチレン部と不飽和ブロックポリマーのゴム相のポリイソブレン相とが相溶し、この部分に粘着付与樹脂が相溶して、低温での貼合せ作業温度改良に寄与していると推定される。また、熱および紫外線に対する抵抗性は、ブロックポリマーのゴム相の相溶および粘着付与剤との相溶化の相乗作用によるものと思われる。さらに、粘着付与剤樹脂と相溶性の優れたポリイソブレン（A/B/A型ブロックポリマー）をブレンドすることにより、基材との密着力も向上し、紫外線の作用による粘着剤組成物の分解が防がれ、被着体に対する汚染が防止される。このように、本実施例の粘着剤組成物を使用した粘着テープは低温接着性が優れ、耐熱耐紫外線性にすぐれ材料、物品などに貼着した場合、長時間にわたって保護作用、再剥離性が維持される表面保護テープを製造することができる。

【0042】なお、本発明は上述の実施例に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を探り得ることはもちろんである。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の粘着剤を使用した粘着テープは、低温接着性および耐熱耐紫外線性にすぐれ、材料、物品などに貼着した場合、長時間にわたって保護作用、再剥離性を維持することができる。また、基材との密着力も向上し、熱および紫外線に対する抵抗性に優れていることから、紫外線の作用による粘着剤組成物の分解を防ぐことができ、被着体に対する汚染を防止することができる。

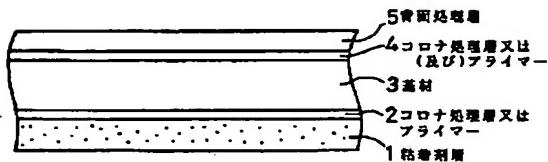
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の粘着剤を使用した粘着テープを示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 粘着剤層
- 2、4 コロナ処理層または（及び）プライマー
- 3 基材
- 5 背面処理層

【図1】



本発明の粘着剤を使用した粘着テープ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-012949

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.CI.

C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02

(21)Application number : 06-150829

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.07.1994

(72)Inventor : MIURA MAKOTO
GOTO MASAHIKO

(54) ADHESIVE FILM OR TAPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive film or tape suitable for surface protection and masking by forming an adhesive layer of e.g. a block rubber on one surface of a polyolefin resin film and forming a polyethyleneimine coating film on the other surface.

CONSTITUTION: An adhesive layer (B) of a polyisobutylene or block rubber is formed on one surface of a support (A) made of a film or tape of e.g. a polyolefin resin, and a coating layer based on polyethyleneimine is formed on the other surface to make an adhesive film or tape. Examples of component (B) include polyisobutylene, butyl rubber and a block copolymer composed of a styrene polymer and a butadiene polymer or the like. When the affinity of the back for layer (C) is lowered by adding a polyolefin resin or a silicone oil to the adhesive layer, the tape or film can be easily rewound from a rolled winding. It is desirable that layer (C) is crosslinked after it is applied with a low-molecular weight polyethyleneimine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-12949

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 J 7/02

識別記号
J J X
J H U
J J C
J J N
J J V

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-150829

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(22)出願日 平成6年(1994)7月1日

(72)発明者 三浦 誠

埼玉県蓮田市大字黒浜3535

(72)発明者 五藤 昌彦

埼玉県蓮田市大字黒浜3535

(54)【発明の名称】 粘着フィルムもしくはテープ

(57)【要約】

【目的】 合成樹脂板、化粧合板、金属板、塗装鋼板などの表面に仮着して、塵の付着や傷つきがないように、その表面を保護するために使用される表面保護フィルムあるいはプリント基板、他の電子部品、写真フィルムなどの表面保護乃至マスキングテープとして優れた特性を示す粘着フィルムもしくはテープを提供することを目的とする。

【構成】 ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂などのフィルムからなる基材の一面に、ポリイソブチレン系もしくはブロックゴム系の粘着剤層が設けられており、他面に、ポリエチレンイミンを主成分とする塗膜が設けられていることを特徴とする粘着フィルムもしくはテープ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の一面に、ポリイソブチレン系もしくはブロックゴム系の粘着剤層が設けられており、他面に、ポリエチレンイミンを主成分とする塗膜が設けられていることを特徴とする粘着フィルムもしくはテープ。

【請求項2】 基材がポリオレフィン系樹脂フィルムもしくはテープからなることを特徴とする請求項1記載の粘着フィルムもしくはテープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は粘着フィルムもしくはテープに関する。更に詳しくは、合成樹脂板、化粧合板、金属板、塗装鋼板などの表面に仮着して、塵の付着や傷つきがないように、その表面を保護するために使用される表面保護フィルムあるいはプリント基板、その他の電子部品、写真フィルムなどの表面保護乃至マスキングテープとして優れた特性を示す粘着フィルムもしくはテープに関する。

【0002】

【従来の技術】 表面保護フィルムあるいはマスキングテープは、熱可塑性樹脂や紙からなる基材の一面に粘着層が形成された構造であり、適度の粘着力（仮着性）を有するとともに、使用後に各種被着体の表面を粘着剤で汚染することなく容易に剥がすことができなければならない。

【0003】 広幅の表面保護フィルムや、逆に、微細な加工を要する電子部品や写真フィルムに使用された場合には、使用後に各種被着体の表面から表面保護やマスキングテープを剥がす際に、これらの表面保護フィルムやマスキングテープの端部付近に、別種の粘着テープを重ねて貼り、該テープをもって剥がすことにより表面保護フィルムやマスキングテープを剥離し易くしたり、又、塗装やメッキの工程で、これらの粘着フィルムもしくはテープをマスキングテープ用に使用する場合、上記同様に別種の粘着テープを重ねて貼る場合がしばしばである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 表面保護フィルムとして、例えば、特公昭58-30911号公報、特開昭61-103975号公報などにより、ポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂からなる基材層の一面に、ブロックゴム系粘着剤層が設けられた表面保護フィルムが開示されている。しかしながら、これらの表面保護フィルムやマスキングテープの背面に離型処理が施されると、上記の別種の粘着テープも接着しにくくなり、更に、基材が上記ポリオレフィン系樹脂からなる場合は、アクリル系粘着テープに対する接着性が小さいため、これらの粘着テープを重ね貼りした重複部分の密着性に不足が生じるといった不具合があった。これは、剥離工程中に粘着テープと表面保護フィルムが剥がれてしまうと

いったトラブルの原因になり、又、マスキング用途には充分な遮蔽性が得られなくなるといった問題を引き起します。この問題を解決するために背面にアンカーコートすると、ロール状に捲重した場合、捲戻しにくくなり、必然的にセパレーターを使用しなければならなくなり、作業性に欠け、且つ、コストも高くなるなどの問題を有するものである。

【0005】 本発明者らは、上記従来の問題点を解消せんとして銳意研究の結果、ポリイソブチレン系もしくはブロックゴム系の粘着剤層を有する粘着テープの背面に設けられたポリエチレンイミンを主成分とする塗膜が、粘着テープ、特に、アクリル系粘着テープとの初期接着性に優れており、且つ、セパレーターを使用せずにロール状捲重体から容易に捲戻しができるという知見に基づき本発明を完成するに至ったのである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の本発明は、基材の一面に、ポリイソブチレン系もしくはブロックゴム系の粘着剤層が設けられており、他面に、ポリエチレンイミンを主成分とする塗膜が設けられていることを特徴とする粘着フィルムもしくはテープをその要旨とするものである。

【0007】 請求項2記載の本発明は、基材がポリオレフィン系樹脂フィルムもしくはテープからなることを特徴とする請求項1記載の粘着フィルムもしくはテープをその要旨とするものである。

【0008】 請求項1記載の本発明で使用される基材は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などのプラスチックフィルム、紙、セロファン、布、不織布、金属箔、金属蒸着フィルムなどの単体及び複合体から適宜選択される。

【0009】 請求項2記載の本発明で使用される基材は、ポリオレフィン系樹脂フィルムもしくはテープからなるが、このポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン- α オレフィン共重合体、プロピレン- α オレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン- η -ブチルアクリレート共重合体、ポリプロピレン（ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー）等が挙げられる。又、上記のものの任意の組合せによる混合物も使用できる。

【0010】 又、基材は上記のものの単体フィルムもしくはテープであってもよいが、2種以上の複合フィルムもしくはテープであってもよい。又、基材は無色透明であってもよいが、上記原材料を着色し、もしくは印刷を施すなどして、種々の用途に供することができる。

【0011】請求項1及び2記載の本発明で使用されるポリイソブチレン系の粘着剤は、例えば、ポリイソブチレン、ブチルゴム及びこれらの変性体（以下「ポリイソブチレン系エラストマー」という）を主体に、粘着付与樹脂、軟化剤などが配合された組成物が挙げられる。

【0012】又、ブロックゴム系粘着剤は、一般式A—B—Aで表されるブロック共重合体及び一般式A—Bで表されるブロック共重合体（但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック、またはそれらを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックである）（以下「スチレン系熱可塑性エラストマー」という）を主体に、粘着付与樹脂、軟化剤などが配合された組成物が挙げられる。

【0013】上記ブロックゴム系粘着剤において、スチレン系重合体ブロックAは平均分子量が4,000～115,000程度のものが好ましく、更に8,000～60,000程度のものがより好ましい。そのガラス転移温度は20℃以上のものが好ましい。

【0014】又、ブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロックまたはこれらを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックBは、平均分子量が20,000～450,000程度のものが好ましく、更に50,000～300,000程度のものがより好ましい。そのガラス転移温度は−20℃以下のものが好ましい。

【0015】上記A成分とB成分との好ましい重量比はA/B=5/95～50/50であり、更に好ましくはA/B=10/90～30/70である。A/Bの値が、50/50を超えるとポリマーのゴム弾性が小さくなり、粘着性が発現し難くなり、5/95未満ではスチレンドメインが疎になり、凝集力が不足し、所望の接着力が得られない。

【0016】更に、上記粘着剤に、ポリオレフィン系樹脂を添加することにより、ポリエチレンイミンを主成分とする塗膜が設けられた自背面との親和性を更に低下せしめることができる。このポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン- α オレフィン共重合体、プロピレン- α オレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン- n -ブチルアクリレート共重合体及びこれらの混合物が挙げられる。

【0017】このポリオレフィン系樹脂は、低分子量分が少ないことが好ましく、具体的には、 n -ペンタンによる沸点乾留で抽出される低分子量分が1.0重量%未満であることが好ましい。低分子量分が1.0重量%を超えて存在すると、この低分子量分が温度変化や経時変化に応じて、粘着特性に悪影響を及ぼし、粘着力を低下させるからである。

【0018】又、その配合量は、上記ポリイソブチレン系エラストマー乃至スチレン系熱可塑性エラストマー100重量部に対し、300重量部以下程度が好ましく、より好ましくは10～200重量部である。配合量が300重量部を超えると粘着剤の粘着性の発現を阻害する。

【0019】又、上記粘着剤には、シリコーンオイルを添加することにより、ポリエチレンイミンの層が設けられた面との親和性を更に低下せしめることができる。このシリコーンオイルはポリアルコキシシロキサン鎖を主鎖にもつ高分子化合物で、粘着剤層の疎水性を高め、更に接着界面、即ち、粘着剤層表面にブリードするため、粘着剤の接着力を抑制し、接着昂進現象が起き難くする働きがある。シリコーンオイルの分子量は、1,000～1,000,000程度が好ましく、更に好ましくは、10,000～500,000である。分子量が1,000,000を超えると、ポリイソブチレン系エラストマー乃至スチレン系熱可塑性エラストマーとの相溶性が不足し、1,000未満では、接着界面へのブリードが多く、所望の粘着力が得られない。又、その配合量は、上記ポリイソブチレン系エラストマー乃至スチレン系熱可塑性エラストマー100重量部に対し、2重量部以下程度が好ましく、より好ましくは1重量部以下である。配合量が2重量部を超えると粘着剤の所望の粘着力が得られない。

【0020】又、上記粘着剤には、上記シリコーンオイルに替えて、高級アルキル基を導入したポリエチレンイミンを用いても同様の効果が得られる。上記高級アルキル基を導入したポリエチレンイミンは、高級アルキル基の導入によって、疎水性となったポリマーであり、その分子量は、1,000～30,000程度のものが好ましい。又、アルキル基は、ポリエチレンイミンのイミノ基に対し、0.5～1.0当量、好ましくは、0.7～1.0当量結合しているものが好ましく、高級アルキル基としては、炭素数12以上のアルキル基が好ましく、特に、オクタデシル基が好適に使用される。ポリエチレンイミンに高級アルキル基を導入するには、例えば、ポリエチレンイミンに過剰の高級アルキルイソシアネートを加え、加熱、攪拌下に、付加反応を行う方法が採られる。

【0021】高級アルキル基を導入したポリエチレンイミンの配合量は、上記ポリイソブチレン系エラストマー乃至スチレン系熱可塑性エラストマー100重量部に対し、5重量部以下程度であり、好ましくは3重量部以下である。高級アルキル基を導入したポリエチレンイミンの配合量が5重量部を超えると、粘着剤層の表面に多量にブリードアウトして、被着体が汚染される。

【0022】本発明で使用される粘着付与樹脂は、上記ポリイソブチレン系エラストマー乃至スチレン系熱可塑性エラストマーと選択的に相溶するものであれば任意に

選ばれる。例えば、脂肪族系石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂、芳香族系石油樹脂、ロジン樹脂、脂環族系石油樹脂等が好適に用いられる。粘着付与樹脂の配合量は、上記ポリイソブチレン系エラストマー乃至スチレン系熱可塑性エラストマー100重量部に対し、10～200重量部であり、好ましくは、20～150重量部であり、更に好ましくは、30～100重量部である。その配合量が10重量部未満では、粘着性が発現され難く、逆に、200重量部を超えると、凝集力が小さくなり、被着体に糊残りする。

【0023】本発明における粘着剤には、上記の他、必要に応じて、酸化防止剤などの安定剤が添加されてもよく、例えば、酸化防止剤である「イルガノクス1010」(チバガイギー社製)は熱劣化に対して効果がある。

【0024】本発明において、基材に粘着剤層を積層する方法は特に限定しないが、共押出成形による方法が製造装置及び製造工程が簡単であり、積層強度が高く、製造能率もよいので好ましい。

【0025】本発明で使用されるポリエチレンイミンは、エチレンイミンを二酸化炭素、塩酸、臭化水素酸、p-トルエンスルホン酸、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素等を触媒として開環重合させるか、塩化エチレンとエチレンジアミンの重縮合反応によって製造され、一般式—[CH₂CH₂N(CH₂CH₂NH₂)CH₂CH₂NH]_n—で代表的に示されるが、一部架橋構造も有する無色乃至淡黄色の粘稠な液体である。このポリエチレンイミンは、極めて親水性が高い水溶性ポリマーであり、分子内に大量の1級～3級のアミノ基を有しているので、コーティングによって、容易に皮膜を形成する能力を有する。

【0026】上記ポリエチレンイミンは、分子量1,000～3,000,000程度のものが好ましい。分子量が1,000未満では、コーティング皮膜の機械強度が低く、擦過することで基材から剥離したり、粘着剤層に転写されて、粘着剤層の粘着力を低下させる。又、逆に、分子量が3,000,000を超えると、粘度が高くなり、コーティング皮膜の表面平滑性が損なわれるのみならず、粘着性が発現したりするなど、離型剤としての性能が失われる。

【0027】又、上記ポリエチレンイミンは、基材の粘着剤層が設けられている反対の面に塗布された後、ポリエポキシド、ポリカルボン酸などの架橋剤を用いて架橋させたものであってもよい。この様に、塗布後、架橋反応をさせる方法は、塗工時には低分子量ポリエチレンイミンを用いることができ、良好な塗工性能が発揮され、架橋反応後、得られた高分子量ポリエチレンイミン皮膜は、好ましい機械特性などを具有せしめることができるので好ましい方法である。但し、架橋剤として、反応性的極端に高い、例えば、ポリイソシアネートの如き架橋

剤は使用し難い。猶、上記架橋反応に際して、ジブチル錫ジラウレートなどの架橋促進剤を使用することもできる。

【0028】上記ポリエチレンイミンの架橋度は、ゲル分率で測定し、好ましくは80%以上、より好ましくは90%である。ゲル分率が80%未満であると、塗膜の強度が充分に得られず、部分的に塗膜が粘着剤層にくつき剥離され、所期の効果を充分に発揮し得ない。

【0029】猶、上記ゲル分率の測定方法は、上記架橋されたポリエチレンイミン0.2gを採取し、これを23°Cの水100mlに24時間攪拌浸漬し、然る後、ステンレス製200メッシュフィルターで濾別し、105°C、3時間キヤーオーブンにて乾燥し、ゲル分を秤量し、ゲル分率を算出した。

【0030】又、上記ポリエチレンイミンには、必要に応じて、充填剤、着色剤、安定剤、紫外線吸収剤などが配合される。又、上記ポリエチレンイミンの塗布量は、製品の用途によって個々に設計されるが、使用される粘着剤の性質と、ポリエチレンイミンの塗布面に対する重ね合わせ粘着テープの接着性を勘案し、一般的には、樹脂分として、0.2～5g/m²程度である。又、上記ポリエチレンイミンの塗布方法は、水、アルコールなどの希釈剤で希釈し、粘度を調整した後、例えば、マイヤーバーコーター、グラビアコーター、ロールコーターなどを用いて塗布することができる。又、基材との密着性を向上させるために、予め、基材の塗布面をコロナ放電処理、擦過処理、サンドマット処理などの表面処理を行うことも有効である。

【0031】

【作用】請求項1及び2記載の本発明の粘着フィルムもしくはテープは、基材の一面に、ポリイソブチレン系もしくはブロックゴム系粘着剤層が設けられており、他面に、これらの粘着剤層と極性を異にし、親和性の小さいポリエチレンイミンを主成分とする塗膜が設けられているので、この粘着フィルムもしくはテープ捲重体の自背面に対する離型性が良好であり、粘着フィルムもしくはテープ捲重体から展開が極めて容易である。又、本発明粘着フィルムもしくはテープの背面に、更に、分子内に強い極性基を多数有する、例えば、アクリル系粘着剤使用テープが接着力高く貼り付けることができ、従って、被着体から本発明粘着フィルムもしくはテープを容易に剥離することができ、又、マスキング用途に使用する場合、該重複部分の浮きや剥離もなく、高い遮蔽性が得られ、作業を容易、且つ、確実に実施することができるのである。請求項2記載の本発明の粘着フィルムもしくはテープは、基材がポリオレフィン系樹脂フィルムもしくはテープからなるものであるので、その一面に塗布されているポリイソブチレン系もしくはブロックゴム系粘着剤層と極めて良好なるアンカーを示し、且つ、基材の他面に塗布されているポリエチレンイミンを主成分とする

塗膜と上記粘着剤層とは、前記する如く、親和性が小さいので、離型性が良好であり、この粘着フィルムもしくはテープ捲重体は極めて容易に展開が可能となるのである。

【0032】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明する。猶、実施例において、離型性能及び粘着フィルム背面に対する重ね合わせ粘着テープの接着力は以下に示した方法で試験、評価した。

【0033】1. 縮型性能

JIS Z 1522(セロハン粘着テープ)に準じて測定した。実施例及び比較例で得られた粘着フィルムをステンレス板に、2Kgローラーにて、300mm/分の速度で圧着し、圧着後、23°C×65%RHの条件で接着昂進させた。次いで、重ね張り粘着フィルムとして、同種粘着フィルムを使用し、上記ステンレス板に圧着し、接着昂進させた粘着フィルムの背面に、上記条件と同じく、2Kgローラーにて、300mm/分の速度で圧着し、50°C×24時間の雰囲気に保持し、かかる後、剥離速度300mm/分及び50m/分の低、高速の2水準で測定された。剥離速度50m/分の測定は、テスター産業社製、高速剥離試験機TF-701を使用した。

【0034】2. 粘着フィルム背面に対する粘着テープの接着力

JIS Z 1522(セロハン粘着テープ)に準じて測定した。実施例及び比較例で得られた粘着フィルムをステンレス板に、2Kgローラーにて、300mm/分の速度で圧着し、圧着後、23°C×65%RHの条件で接着昂進させ、試料とした。猶、重ね張り粘着フィルムとしては、アクリル系粘着フィルム(積水化学工業社製、商品名:カットロン810)である。実施例及び比較例で得られた粘着フィルムの背面に重ね張りされたアクリル系粘着フィルムは、次いで、23°C×20分の雰囲気に保持され、かかる後、剥離速度300mm/分で測定された。

【0035】(実施例1) ポリイソブチレン(エクソン社製PIB、商品名:ビスタネックスMML-100)100重量部、粘着付与樹脂(荒川化学工業社製TF、商品名:エステルガムH)100重量部、低密度ポリエチレン(三井石油科学社製、商品名:ミラソン12)50重量部からなる粘着剤組成物を180°C、窒素雰囲気中で充分混和し、ホットメルトコーティングによって、基材のポリエステル樹脂フィルム(二村化学社製、商品名:PET-FE2000、厚さ38μm)の一面に、厚さ40μmの接着剤層が設けられた複合フィルムを得た。次いで、基材の他の面をコロナ放電処理により、その表面張力を54ダイン/cmとし、ポリエチレンイミン溶液(日本触媒化学社製、商品名:エポミンSP-200、分子量10,000)100重量部、架橋剤(日本

触媒化学社製、商品名:ポリメントNK350H)15重量部からなる組成物をマイヤーバーコーターにて、塗布量0.8g/m²で塗布乾燥し、粘着フィルムを得た。得られた粘着フィルムの性能は、表1に示した。

【0036】(実施例2) 実施例1のポリイソブチレン(エクソン社製PIB、商品名:ビスタネックスMML-100)100重量部、粘着付与樹脂(荒川化学工業社製TF、商品名:エステルガムH)100重量部に替えて、スチレン系熱可塑性エラストマー(シェル化学社製SBS、商品名:カリフレックスTR-1107)100重量部、粘着付与樹脂(トーネックス社製TF、商品名:エスコレツツ)100重量部を使用した以外は実施例1と同様な方法で、粘着フィルムを得た。得られた粘着フィルムの性能は、表1に示した。

【0037】(実施例3) 実施例2の基材のポリエステル樹脂フィルム(二村化学社製、商品名:PET-FE2000、厚さ38μm)に替えて、低密度ポリエチレン(三井石油科学社製、商品名:ミラソン16)を押出成形により厚さ38μmに製膜されたフィルムを使用し、基材の他の面をコロナ放電処理により、その表面張力を43ダイン/cmとした以外は実施例2と同様な方法で、粘着フィルムを得た。得られた粘着フィルムの性能は、表1に示した。

【0038】(実施例4) 実施例3のスチレン系熱可塑性エラストマー(シェル化学社製SBS、商品名:カリフレックスTR-1107)100重量部、粘着付与樹脂(トーネックス社製TF、商品名:エスコレツツ)100重量部に替えて、スチレン系熱可塑性エラストマー(クラレ社製SIS、商品名:セプトン2063)100重量部、粘着付与樹脂(安原油脂工業社製、商品名:クリアロンP-115)100重量部を使用した以外は実施例3と同様な方法で、粘着フィルムを得た。得られた粘着フィルムの性能は、表1に示した。

【0039】(比較例1) 実施例4と同じ基材、同じ粘着剤組成物を使用し、基材の背面は無処理の状態で、実施例1~4の方法に準じて、粘着フィルムを得た。得られた粘着フィルムの性能は、表1に示した。

【0040】(比較例2) 実施例1のポリイソブチレン(エクソン社製PIB、商品名:ビスタネックスMML-100)100重量部、粘着付与樹脂(荒川化学工業社製TF、商品名:エステルガムH)100重量部に替えて、アクリル系粘着剤(総研化学社製、商品名:SKダイヤル1700)100重量部、イソシアネート硬化剤(総研化学社製、商品名:L-45)1重量部を使用し、塗工機としてコンマコーティングを使用した以外は実施例1と同様な方法で、粘着フィルムを得た。得られた粘着フィルムの性能は、表1に示した。

【0041】(比較例3) 実施例4と同じ基材、同じ粘着剤組成物を使用し、基材の他の面をコロナ放電処理により、その表面張力を43ダイン/cmとし、ポリエチ

レンイミン（日本触媒化学社製、商品名：エポミンSP-200、分子量10,000）100重量部、架橋剤（日本触媒化学社製、商品名：ポリメントNK350H）15重量部からなる組成物に替えて、非シリコーン系離型剤（日本触媒化学社製、商品名：RP-18）を

使用した以外は実施例4と同様な方法で、粘着フィルムを得た。得られた粘着フィルムの性能は、表1に示した。

【0042】

【表1】

	離型性能 (g/cm)		接着性能 (g/cm)
	300mm/分	50m/分	
実施例1	30	25	500
実施例2	40	35	材料破壊
実施例3	40	35	材料破壊
実施例4	35	25	材料破壊
比較例1	220	材料破壊	25
比較例2	材料破壊	材料破壊	500
比較例3	45	40	35

【0043】

【発明の効果】請求項1及び2記載の本発明の粘着フィルムもしくはテープは、基材の一面に、ポリイソブチレン系もしくはブロックゴム系粘着剤層が設けられており、他面に、これらの粘着剤層と極性を異にし、親和性の小さいポリエチレンイミンを主成分とする塗膜が設けられているので、この粘着フィルムもしくはテープ捲重体の自背面に対する離型性が良好であり、粘着フィルムもしくはテープ捲重体から展開が極めて容易である。又、本発明粘着フィルムもしくはテープの背面に、更に、分子内に強い極性基を多数有する、例えば、アクリル系粘着剤使用テープが接着力高く貼り付けることができ、従って、被着体から本発明粘着フィルムもしくはテ

ーブを容易に剥離することができ、又、マスキング用途に使用する場合、該重複部分の浮きや剥離もなく、高い遮蔽性が得られ、作業を容易、且つ、確実に実施することができるるのである。請求項2記載の本発明の粘着フィルムもしくはテープは、基材がポリオレフィン系樹脂フィルムもしくはテープからなるものであるので、その一面に塗布されているポリイソブチレン系もしくはブロックゴム系粘着剤層と極めて良好なるアンカーを示し、且つ、基材の他面に塗布されているポリエチレンイミンを主成分とする塗膜と上記粘着剤層とは、前記する如く、親和性が小さいので、離型性が良好であり、この粘着フィルムもしくはテープ捲重体は極めて容易に展開が可能となるのである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 09 J 7/02

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

J J Y

J L F

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-279742

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.CI.

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J 7/02

(21)Application number : 05-068159

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1993

(72)Inventor : GOTO MASAHIKO

SHIMAOKA JUNICHI

OYAMA YASUHIKO

(54) SURFACE PROTECTION FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the film which is excellent in transparency and weathering resistance and exhibits little increase in adhesive strength by forming a self-adhesive layer on one side of a substrate film comprising a polyolefin resin film contg. a specific substance.

CONSTITUTION: The film is obtd. by forming a self-adhesive layer on one side of a substrate film. The self-adhesive layer pref. consists mainly of a block copolymer expressed by the formula: A-B-A and/or A-B (wherein A is a polystyrene block; and B is a polyolefin block formed by hydrogenating a polybutadiene or polyisoprene block). The substrate film consists of at least one polyolefin resin (e.g., a low-density PE) layer of which at least one layer contains TiO₂ having a mean particle size of 100nm or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2974533

[Date of registration] 03.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279742

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 J 7/02	J L F	6904-4 J		
	J H U	6904-4 J		
	J J A	6904-4 J		
	J J Y	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全8頁)

(21)出願番号	特願平5-68159	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成5年(1993)3月26日	(72)発明者	五藤 昌彦 京都市南区吉祥院八反田町8
		(72)発明者	島岡 淳一 奈良県橿原市十市町772
		(72)発明者	大山 康彦 京都府宇治市旗島町本屋敷51-10

(54)【発明の名称】 表面保護フィルム

(57)【要約】

【目的】 透明性、耐候性のよい表面保護フィルムを提供する。

【構成】 基材フィルムが平均粒径が100μm以下の酸化チタンを含有するポリオレフィン系樹脂フィルム層と酸化チタンを含有しないポリオレフィン系樹脂フィルム層とからなり、この基材フィルムの一面に粘着層が形成されている表面保護フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン系樹脂フィルムを基材フィルムとし、その片面に粘着層が形成された表面保護フィルムにおいて、基材フィルムが一層もしくは二層以上のポリオレフィン系樹脂層からなり、このポリオレフィン系樹脂層の少なくとも一層には平均粒径 100 nm 以下の酸化チタンを含有させたことを特徴とする表面保護フィルム。

【請求項 2】 粘着層が、一般式 A-B-A 及び / 又は A-B (ここで、A はステレン重合体ブロックを示し、B はブタジエン重合体ブロック又はイソプレン重合体ブロックを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックを示す) で示されるブロック共重合体を主成分とする粘着剤から形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属板、樹脂板、化粧合板などに貼着し、その表面を保護する表面保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、表面保護フィルムは、ステンレス板、アルミニウム板、被覆塗装鋼板などの金属板、合成樹脂板、化粧合板などに貼り合わせ、運搬時、保管時や加工時に、前記被着体の表面が汚染されたり、傷が付くのを防止する目的で使用されている。

【0003】 表面保護フィルムとしては、支持体としての基材フィルムにポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂フィルムが使用されることが多く、その片面に、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ステレン-ブタジエン-スチレン共重合体、ステレン-イソプレン-スチレン共重合体などを主成分とする粘着剤から形成された粘着層が形成されている（例えば、特公昭 58-30911号公報、特開昭 61-103975号公報など）。

【0004】 表面保護フィルムに使用される粘着剤としては、運搬時、保管時、加工時には被着体から剥離せず、その後は剥離容易で剥離後の被着体に糊残りがなく、また被着体が汚染していないことが要求される。ところで、粘着剤の主成分の天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ステレン-ブタジエン-スチレン共重合体、ステレン-イソプレン-スチレン共重合体などは、分子内に不飽和二重結合を持つので、紫外線等によって劣化し易い。この劣化は、架橋反応よりも、分解反応の方が早く起こるため、見かけの分子量が低下し、接着力が上昇する現象、いわゆる接着昂進を来すことになる。

【0005】 一方、表面保護フィルムが貼着されて保護される、被覆塗装鋼板、化粧合板などの被着体は、建材用途に用いられることが多く、表面保護フィルムを貼着したまま、施工現場等の屋外に長時間放置されたままに

される。このため、表面保護フィルムに使用される粘着剤は、支持体のポリオレフィン系樹脂フィルムを通過した紫外線によって分解して見かけの分子量が低下して接着昂進してしまう。このように接着昂進すると、表面保護フィルムを剥がそうとするとき、被着体から剥離し難くなり、無理に剥離すると糊残りを起こしたり、基材フィルムが伸びて破断するという問題点があった。

【0006】 そこで、粘着剤や支持体に有機系紫外線吸収剤、光安定剤などを添加し、紫外線による劣化を防ぐことが考えられるが、紫外線吸収剤は光エネルギーを熱エネルギーに変換する反応を起こさせるためであり、光安定剤は発生したラジカルを不活性化させる反応を起こせるためであり、いずれにしても、反応が進行するにつれ、つまり時間の経過とともにその効果は低下してしまうので、十分なものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、粒径が 0.2 ~ 数 μm 程度の酸化チタン、炭酸カルシウムなどの金属塩類をポリオレフィン系樹脂フィルムに 30 重量% 程度含有させると、紫外線を遮断することはよく知られているが、こうすることにより紫外線の通過を防ぎ、もって粘着剤の接着昂進をさせないことが考えられる。しかし、この場合、ポリオレフィン系樹脂フィルムは白色化して不透明になるので、表面保護フィルムを貼着したまま、被着体の傷、汚れを確認できるという、表面保護フィルムに求められる性能の一つである透明性を損なうことになってしまうという問題がある。

【0008】 本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、ポリオレフィン系樹脂フィルムを基材フィルムとする表面保護フィルムにおいて、透明性を損なうことなく、耐候性に優れ、接着昂進の少ない表面保護フィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の表面保護フィルムは、ポリオレフィン系樹脂フィルムを基材フィルムとし、その片面に粘着層が形成された表面保護フィルムにおいて、基材フィルムが一層もしくは二層以上のポリオレフィン系樹脂層からなり、このポリオレフィン系樹脂層の少なくとも一層には平均粒径 100 nm 以下の酸化チタンを含有させたことを特徴とする。

【0010】 この発明において、基材フィルムを形成するポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE)、エチレン-αオレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン- η ブチルアクリレート共重合体、ポリプロピレン (ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー) などがあげられる。また、これらのポリオレフィン系樹脂の二種以上の

混合物であってもよい。

【0011】そして、基材フィルムを形成するポリオレフィン系樹脂層が一層の場合には、勿論、その層は平均粒径100nm以下の酸化チタンを含有させたポリオレフィン系樹脂層であることが必要となる。また、二層以上の場合には、基材フィルムの最外層は、酸化チタンを含有させていないポリオレフィン系樹脂層であることが好ましい。表面保護フィルムは、複数枚が重ねられて保管、搬送されることが多いが、ポリオレフィン系樹脂に酸化チタンを含有させてフィルムを成形すると、混練不良を起こしたり、酸化チタン等の無機物が二次凝集したりしてフィッシュアイが発生し易くなり、このフィッシュアイが表面保護フィルムに打欠痕を残すからである。

【0012】本発明において、ポリオレフィン系樹脂層に含有させる酸化チタンは、その平均粒径が100nm以下であることが必要である。酸化チタンの粒径が100nmを超えると、可視光線をも遮蔽して不透明になってしまうからである。ここで酸化チタンの平均粒径とは、酸化チタンの比表面積を測定し、酸化チタンが球と仮定して算出した値をいう。なお、酸化チタンの平均粒径が50nm以下になると表面活性が増大して酸化反応の触媒となったりするので、表面処理を施した酸化チタンを用いるのが好ましい。表面処理剤としては、ラウリン酸、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどがあげられるが、アルミナとジルコニアとを併用した場合には耐候性がさらに向上するので特に好適である。

【0013】酸化チタンの好ましい含有量は、フィルムの厚さによっても変わるが、紫外線遮蔽効果の面からはフィルムの厚さが50μmで0.5重量%以上、100μmで0.25重量%以上であり、透明性を保持するためには、フィルムの厚さが50μmで5重量%以下、100μmで2.5重量%以下であることが好ましい。従って、フィルム厚さが50μmで0.5～5重量%、100μmで0.25～2.5重量%が好ましい。なお、ルチル形結晶構造の酸化チタンの方が好ましい。

【0014】粘着層を形成する粘着剤としては、特に限定されず、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ステレン-ブタジエン-ステレン共重合体、ステレン-イソブレン-ステレン共重合体、ポリアクリル酸エステルなどを主成分とする粘着剤などがあげられる。特にポリオレフィン系樹脂と共に押出可能な粘着剤が好適に使用される。

【0015】しかし、粘着層を形成する粘着剤としては、一般式A-B-A及び/又はA-B（ここで、Aはステレン重合体ブロックを示し、Bはブタジエン重合体ブロック又はイソブレン重合体ブロックを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックを示す）で示されるブロック共重合体を主成分とするものが、不飽和二重結合を実質的に持たないので、紫外線による樹脂の劣化は少ない。

【0016】上記一般式A-B-A又はA-Bで示されるブロック共重合体においては、ステレン重合体ブロックAは、重量平均分子量が12,000～100,000程度のものが好ましく、そのガラス転移点は20℃以上のものが好ましい。

【0017】また、ブタジエン重合体ブロック又はイソブレン重合体ブロックを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックBは、重量平均分子量が10,000～300,000程度のものが好ましく、ガラス転移点は-20℃以下のものが好ましい。

【0018】そして、上記A成分とB成分との好ましい重量比は、A/B=5/95～50/50であり、より好ましくはA/B=10/90～30/70である。上記一般式A-B-Aで示されるブロック共重合体と、一般式A-Bで示されるブロック共重合体とを併用する場合、その重量比は、好ましくはA-B-A/A-B=100/0～20/80であり、より好ましくはA-B-A/A-B=100/0～50/50である。

【0019】上記ブロック共重合体には、粘着付与樹脂が配合され得る。粘着付与樹脂としては、一般式A-B-A及び（又は）一般式A-Bで示されるブロック共重合体中のB成分と、選択的に相溶するものが用いられる。例えば、脂肪族炭化水素樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂、芳香族炭化水素樹脂、ロジン樹脂などが好適に使用される。また、粘着剤には、軟化剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などが必要に応じて添加されていてもよい。

【0020】粘着剤層の接着昂進をより完全に抑えるために、高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミン誘導体を粘着剤に添加することができる。この高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミン誘導体としては、平均分子量が1000～20000のものが好ましく、また、高級アルキル基はポリエチレンイミンのイミン基に対して0.5～1当量、より好ましくは0.7～1当量導入されているものが推奨される。

【0021】高級アルキル基としては、一般に炭素原子数が12以上のアルキル基が好ましく、特にオクタデシル基が好適である。ポリエチレンイミンに高級アルキル基を導入するには、例えば、ポリエチレンイミンに過剰の高級アルキルイソシアネートを加え、付加反応させれば、容易に導入することができる。

【0022】高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミン誘導体の添加量は、前記ブロック共重合体100重量部に対して0.01～5重量部が好ましい。0.01重量部未満であると、加熱養生後に接着力が上昇し使用後の剥離が困難となり、5重量部を超えると、粘着剤層表面にブリードアウトして被着体が汚染されるからである。より好ましくは0.1～2重量部、さらに好ましくは0.2～1.2重量部である。

【0023】表面保護フィルムを構成する基材のフィル

ムと粘着層の厚さは、用途によって適宜決定されるが、基材のフィルムの厚さは全体で通常 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ 、粘着層の厚さは通常 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ となれる。

【0024】本発明の表面保護フィルムの製造方法としては、基材フィルムと粘着剤層とを、共押出法により積層する方法を採用すれば、工程が簡単であり、かつ各層が一体的になり、各層の層間強度が向上するので好ましい。

【0025】

【作用】本発明の表面保護フィルムにおいては、基材フィルムのポリオレフィン系樹脂層には、粒径 100 nm 以下の酸化チタンが含有する層があるから、この層により紫外線の通過が遮られ、粘着層にまで達せず、粘着層の紫外線による劣化が抑制される。そして、粘着剤の主成分の天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ステレン-ブタジエン-スチレン共重合体、ステレン-イソブレン-スチレン共重合体などが分解反応せず、見かけの分子量が低下せず、接着昂進が抑制できる。

【0026】また、粘着剤層を、一般式 A-B-A 及び / 又は A-B で示されるブロック共重合体を主成分とする粘着剤から形成した表面保護フィルムにおいては、粘着剤自体が表面保護フィルムに要求される粘着性を有し、接着昂進も小さいので、平均粒径 100 nm 以下の酸化チタンによる紫外線遮断効果と相まって、一層耐候性の優れたものとなる。

【0027】本発明の表面保護フィルムの製造方法によれば、共押出法により、基材フィルムと粘着剤層とが一体的に積層されるので、工程が簡単となり、かつ各層の層間強度が向上する。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例につき説明する。

【0029】実施例 1 ~ 16、比較例 1 ~ 2

1) 基材フィルム層

基材フィルム層としては、表 1 に示すとおりのポリオレフィン系樹脂を使用して単層、二層又は三層構成のポリオレフィン系樹脂層とした。表中のポリオレフィン系樹脂は次に示すとおりである。

ミラソン 12 : 三井石油化学工業社製、密度 = 0.927 g/cm^3 、MI = 3.0 の低密度ポリエチレン

ノーブレン WF 825 : 住友化学工業社製、密度 = 0.90 g/cm^3 、MI = 8.0 のポリプロピレン (ランダムコポリマー)

【0030】実施例においては、上記ポリオレフィン系樹脂層のうちの一層は、酸化チタン含有ポリオレフィン系樹脂層であって、表 1 の酸化チタンは下記のとおりであり、ポリオレフィンと酸化チタンの含有比率については表 2 に示すとおりとした。

MT-500HD : テイカ社製、平均粒径約 30 nm 、アルミナ・ジルコニアによる表面処理したもの

UF07 : タイオキサイド社製、平均粒径約 30 nm 、アルミナ・ジルコニアによる表面処理したもの

【0031】なお、酸化チタンをポリオレフィン系樹脂に含有させる方法としては、先ず、2軸押出機にて予備混練して酸化チタン含有量 10 重量\% の高濃度のマスター・バッチを作製した。このマスター・バッチは酸化チタン含有ポリオレフィン系樹脂層を形成時に、所要量のポリオレフィン系樹脂と混合される。

【0032】2) 粘着剤層

表 1 に示すとおりの共重合体によって粘着剤層を形成した。この共重合体は次に示すとおりのものである。

EVA 540 : 東ソー社製、酢酸ビニル含有量 = 10 重量\% 、MI = 3、密度 = 0.927 g/cm^3 のエチレン-酢酸ビニル共重合体

EVA 603F : 東ソー社製、酢酸ビニル含有量 = 15 重量\% 、MI = 1.8、密度 = 0.940 g/cm^3 のエチレン-酢酸ビニル共重合体

クレイトン D 1102 : シェル化学社製、ステレン-ブタジエン-スチレン共重合体 (SBS)

クレイトン D 1107 : シェル化学社製、ステレン-イソブレン-スチレン共重合体 (SIS)

【0033】3) 表面保護フィルムの作製

上記ポリオレフィン系樹脂と粘着剤とを共押出法により一体に積層して押出して表面保護フィルムを作製した。それぞれの層の厚さは表 1 に示すとおりとした。なお、表では、ポリオレフィン系樹脂の各層は、粘着剤層に近い順に第 1 層、第 2 層、第 3 層と表示している。

【0034】

【表 1】

		基材フィルム									粘着剤層	
		第1層			第2層			第3層				
		ポリオレフィン	酸化チタン	厚さ(μm)	ポリオレフィン	酸化チタン	厚さ(μm)	ポリオレフィン	酸化チタン	厚さ(μm)	粘着剤	厚さ(μm)
実施例	1	A	イ	50	-	-	-	-	-	-	BVA540	10
	2	A	イ	75	-	-	-	-	-	-	EVA630F	15
	3	B	口	50	-	-	-	-	-	-	クレイトン D1102	10
	4	B	口	75	-	-	-	-	-	-	クレイトン D1107	15
	5	A	-	40	A	イ	20	-	-	-	BVA540	10
	6	A	-	40	A	イ	20	-	-	-	EVA630F	10
	7	B	-	40	B	口	20	-	-	-	クレイトン D1102	10
	8	B	-	40	B	口	20	-	-	-	クレイトン D1107	10
	9	A	イ	20	A	-	40	-	-	-	BVA540	10
	10	A	イ	20	A	-	40	-	-	-	EVA630F	10
	11	B	口	20	B	-	40	-	-	-	クレイトン D1102	10
	12	B	口	20	B	-	40	-	-	-	クレイトン D1107	10
	13	A	-	20	A	イ	10	A	-	20	BVA540	10
	14	A	-	20	A	イ	10	A	-	20	EVA630F	10
	15	B	-	20	B	口	10	B	-	20	クレイトン D1102	10
	16	B	-	20	B	口	10	B	-	20	クレイトン D1107	10
比較例	1	A	-	50	-	-	-	-	-	-	BVA540	10
	2	A	-	50	-	-	-	-	-	-	クレイトン D1102	10

注) A : ミラソン 1 2 B : ノーブレン WF 8 2 5
イ : M T - 5 0 0 H D 、 口 : U F 0 7

【0035】

【表2】

		酸化チタン含有層		酸化チタン含有層			
		ポリオレフィン wt%	酸化チタン wt%				
実施例	1	99.0	1.0	実施例	9	97.5	2.5
	2	99.3	0.7		10	97.5	2.5
	3	99.0	1.0		11	97.5	2.5
	4	99.3	0.7		12	97.5	2.5
	5	97.5	2.5		13	95.0	5.0
	6	97.5	2.5		14	95.0	5.0
	7	97.5	2.5		15	95.0	5.0
	8	97.5	2.5		16	95.0	5.0

【0036】4) 表面保護フィルムの物性

得られた表面保護フィルムについて、これをアクリル板に貼着し、J I S Z 0 2 3 7 - 8 に準拠し、2 3 ° C × 3 0 分における1 8 0 ° 引き剥がし粘着力を測定した。また、得られた表面保護フィルムをアクリル板に貼着し、J I S A 1 4 1 5 に準拠して耐候性試験を行い、上記と同様にして1 8 0 ° 引き剥がし粘着力を測定し

た。耐候性試験機は、サンシャインスーパーロングライフウェザローメーター W E L - S U N - T C 型（スガ試験機社製）を使用した。なお、ブラックパネル温度：6 3 ± 3 ° C 、降雨サイクル：1 2 0 分中 1 8 分とした。これらの結果は表3に示すとおりであった。

【0037】

【表3】

		180° 引き剥がし粘着力 (アクリル板、g/25mm)			
		23°C × 30分	耐候性試験後		
			20時間	100時間	500時間
実施例	1	25	70	80	-
	2	60	100	100	-
	3	160	200	200	-
	4	110	150	150	-
	5	25	-	80	100
	6	60	-	100	120
	7	160	-	200	250
	8	110	-	150	190
	9	25	70	80	-
	10	60	100	100	-
	11	160	200	200	-
	12	110	150	150	-
	13	25	-	80	100
	14	60	-	100	120
	15	160	-	200	250
	16	110	-	150	190
比較例	1	25	530	剥離不能	剥離不能
	2	160	750	剥離不能	剥離不能

【0038】実施例17～28、比較例3**1) 基材フィルム層**

基材フィルム層としては、表4に示すとおりのポリオレフィン系樹脂を使用して単層、二層又は三層構成のポリオレフィン系樹脂層とした。表中のポリオレフィン系樹脂、酸化チタンはいずれも実施例1～16の場合と同様のものであり、酸化チタン含有ポリオレフィン系樹脂層

共重合体

粘着付与樹脂

P E I O

(ポリエチレンイミンとオクタデシルイソシアネートの付加反応物)

酸化防止剤 (イルガノックス1010、チバガイギー社製) 1重量部

【0040】なお、上記共重合体は次のとおりのものである。

セプトン2043：クラレ社製、スチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体の水素添加物。

タフテックH1052：旭化成工業社製、スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体の水素添加物。

クレイトンG1657：シェル化学社製、スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体の水素添加物。

における、ポリオレフィンと酸化チタンの含有比率については表5に示すとおりとした。

【0039】2) 粘着剤層

表4に示すとおりの共重合体を主成分とし、表4に示すとおりの粘着付与樹脂を使用し、下記の配合組成による粘着剤組成物によって粘着剤層を形成した。

100重量部

20重量部

1重量部

【0041】3) 表面保護フィルムの作製

上記ポリオレフィン系樹脂と粘着剤とを共押出法により一体に積層して押出して表面保護フィルムを作製した。それぞれの層の厚さは表4に示すとおりである。なお、表4では、ポリオレフィン系樹脂の各層は、粘着剤層に近い順に第1層、第2層、第3層と表示している。

【0042】**【表4】**

	基材フィルム									粘着剤層			
	第1層			第2層			第3層						
	ポリオレフイン	酸化チタン	厚さ(μm)	ポリオレフイン	酸化チタン	厚さ(μm)	ポリオレフイン	酸化チタン	厚さ(μm)	共重合体	粘着付与樹脂	厚さ(μm)	
実施例	17	A	イ	50	-	-	-	-	-	a	(a)	10	
	18	A	イ	50	-	-	-	-	-	b	(b)	10	
	19	A	イ	50	-	-	-	-	-	c	(c)	10	
	20	A	-	40	A	イ	20	-	-	a	(a)	10	
	21	A	-	40	A	イ	20	-	-	b	(b)	10	
	22	A	-	40	A	イ	20	-	-	c	(c)	10	
	23	A	イ	20	A	-	40	-	-	a	(a)	10	
	24	A	イ	20	A	-	40	-	-	b	(b)	10	
	25	A	イ	20	A	-	40	-	-	c	(c)	10	
	26	A	-	20	A	イ	20	A	-	20	a	(a)	10
	27	A	-	20	A	イ	20	A	-	20	b	(b)	10
	28	A	-	20	A	イ	20	A	-	20	c	(c)	10
比較例3													
A : ミラソン12、B : ノーブレンWF825 イ : M T - 500HD a : セブトン2043、b : タフテックH1052 c : クレイトンG1657 (a) : エスコレット5300 (トーネックス社製) (b) : アルコンP100 (荒川化学工業社製) (c) : クリアロンP125 (ヤスハラケミカル社製)													

注) A : ミラソン12、B : ノーブレンWF825
 イ : M T - 500HD
 a : セブトン2043、b : タフテックH1052
 c : クレイトンG1657
 (a) : エスコレット5300 (トーネックス社製)
 (b) : アルコンP100 (荒川化学工業社製)
 (c) : クリアロンP125 (ヤスハラケミカル社製)

【0043】

【表5】

	酸化チタン含有層		酸化チタン含有層			
	ポリオレフインwt%	酸化チタンwt%	ポリオレフインwt%	酸化チタンwt%		
実施例	17	99.0	1.0	23	97.5	2.5
	18	99.0	1.0	24	97.5	2.5
	19	99.3	0.7	25	97.5	2.5
	20	97.5	2.5	26	95.0	5.0
	21	97.5	2.5	27	95.0	5.0
	22	97.5	2.5	28	95.0	5.0

【0044】4) 表面保護フィルムの物性

得られた表面保護フィルムについて、これをステンレス板に貼着し、実施例1~16と同様に180°引き剥がし粘着力を測定した。また、得られた表面保護フィルムについて、実施例1~16と同様にして、耐候性試験を

行った後、180°引き剥がし粘着力を測定した。これらの結果は表6に示すとおりであった。

【0045】

【表6】

		180° 引き剥がし粘着力 (ステンレス板、g/25mm)					
		23°C × 30分	60°C × 20日	耐候性試験後			
				200時間	500時間	1000時間	
実 施 例	17	210	170	170	185	—	
	18	360	320	340	350	—	
	19	280	250	250	250	—	
	20	210	170	—	185	240	
	21	360	320	—	350	380	
	22	280	250	—	250	300	
	23	210	170	170	185	—	
	24	360	320	340	350	—	
	25	280	250	250	250	—	
	26	210	170	—	185	240	
	27	360	320	—	350	380	
	28	280	250	—	250	300	
比較例 3		360	320	750	剥離不能	ぼろぼろ	

【0046】

【発明の効果】本発明の表面保護フィルムは、上述のように、適度な初期粘着力を有し、高温に曝されたり、長期にわたって被着されても接着力の経時的な上昇が起こ

らず、さらに、剥離の際には容易に剥離ができて、被着体に糊残りがなく、基材フィルムを破断することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-233354

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
B29C 47/06
B29C 47/56
B32B 7/02
B32B 15/08
B32B 27/32
C09J109/06
// C09J123/02
B29K 23:00

(21)Application number : 06-318050

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 21.12.1994

(72)Inventor : KOGA HITOSHI
KAMEYAMA MASAO
IWATA KAZUO
GONDA MASAHIRO

(30)Priority

Priority number : 05336419 Priority date : 28.12.1993 Priority country : JP

(54) SURFACE-PROTECTING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject film having a substrate layer and a specific adhesive layer laminated to the lower surface of the substrate layer, high in an initial adhesive strength at ordinary temperature, little in the change in the adhesive strength with the lapse of time after adhesion, low in a blocking force when the film is wound back, and excellent in handleability.

CONSTITUTION: This film has a substrate layer and an adhesive layer containing as a main material an α -olefin copolymer containing at least two kinds α -olefins selected from 2-12C α -olefins and having a crystallinity of $\geq 10\%$, and having an initial adhesive strength of $\geq 20\text{g}/25\text{mm}$ when adhered to the surface of a stainless steel plate at 23°C . The adhesive layer is preferably a layer containing an α -olefin copolymer comprising propylene, 1-butene, and a 5-12C α -olefin, and ethylene- α -olefin cooligomer, styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer, and/or styrene-isoprene-styrene block copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3370198
[Date of registration] 15.11.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-233354

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 J 7/02

識別記号 J JV
J HR
J J X
J J Y
J KE

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-318050

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

(22)出願日 平成6年(1994)12月21日

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(31)優先権主張番号 特願平5-336419

(72)発明者 古賀仁

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

(32)優先日 平5(1993)12月28日

三井石油化学工業株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(72)発明者 亀山正雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 岩田一男

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面保護フィルム

(57)【要約】

【目的】各種被着体に貼り付けて、粘着層が基材層と剥離を起こさず、また初期粘着強度が高く、しかも貼り付けた後での粘着強度（剥離強度）の経時変化が小さく、さらにフィルム巻き戻し時のブロッキング力が低く、取扱い作業性に優れ、しかも安価に製造することができる表面保護フィルムの提供。

【構成】基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2~12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも2種のα-オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下であるα-オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23°Cで粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2～12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも2種のα-オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下であるα-オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23°Cで粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルム。

【請求項2】基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、粘着層に接する層が、炭素原子数2～12のα-オレフィンを含む重合体を主材とする層であり、前記粘着層が、炭素原子数2～12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも2種のα-オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下であるα-オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23°Cで粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルム。

【請求項3】基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2～12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも2種のα-オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下であるα-オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23°Cで粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上であり、かつ加温加压における経時変化後の粘着強度が1000g/25mm以下である層である表面保護フィルム。

【請求項4】前記粘着層が、プロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5～12のα-オレフィンからなるα-オレフィン共重合体を主材とする層である請求項1～3のいずれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項5】前記α-オレフィン共重合体が、プロピレン10～85モル%、1-ブテン3～60モル%および炭素原子数5～12のα-オレフィン10～85モル%を含む共重合体である請求項4に記載の表面保護フィルム。

【請求項6】前記炭素原子数5～12のα-オレフィンが、4-メチル-1-ペンテンである請求項4または5に記載の表面保護フィルム。

【請求項7】前記基材層の最外層が、α-オレフィンを含む重合体と、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂を含む混合物を主材とし、(α-オレフィンを含む重合体)/(エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂)の含有割合が、重量比で95/5～5/95の割合である請求項1～3のいずれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項8】前記粘着層が、プロピレン、1-ブテンお

よび炭素原子数5～12のα-オレフィンからなるα-オレフィン共重合体と、

(A) エチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体、

(B) エチレンとα-オレフィンのコオリゴマーおよび

(C) スチレン・ジエン系共重合体、またはその水素添加物

から選ばれる少なくとも1種の共重合体とを含む層である請求項1～3のいずれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項9】前記粘着層が、プロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5～12のα-オレフィンからなるα-オレフィン共重合体と、

(B) エチレンとα-オレフィンのコオリゴマー

(D) スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体

および/または

(E) スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体

とを含む層である請求項1～3のいずれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項10】前記基材層と粘着層が、同時に溶融共押し出しによって形成されたものである、請求項1に記載の表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面保護フィルムに関し、特に、常温での初期粘着強度が高く、貼り付けた後での粘着強度の経時変化が少なく、さらにフィルム巻き戻し時のブロッキング力が低く、取扱い作業性に優れる表面保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等の金属板、およびそれらの塗装板、あるいはガラス板、合成樹脂板等の加工用素材の運搬時、あるいは貯蔵期間中に、これらの素材の防錆、あるいは表面にゴミが付着したり、傷が付くのを防止することを目的として、その表面に表面保護フィルムが被着される。この表面保護フィルムは、素材の成形加工時、または成形加工後の所定の時機に剥離される。

【0003】この表面保護フィルムは、被着体に粘着して容易に接着させることができ、被着体の運搬時、貯蔵期間中には容易に剥離せず、加工時または加工後に剥離するときには、容易に剥離可能であることが要求される。そのため、表面保護フィルムには、被着体の被保護面に対する適度の粘着性、フィルム自体が被保護面に傷を付けない程度の柔軟性、耐食性、および機械油等の油分に対する抵抗性を有し、またこれらの性質が経時または温度によって変化しない、さらに被着体の加工成形に応じて、伸び特性、耐スクラッチ性、耐引き裂き性、切

断・打抜き性等の機械的特性が適度であること、耐熱性を有すること、などの各種の特性が要求される。また、用途によっては、良好な外観、透明性および色調を有することが必要とされ、ゲル、フィッシュアイ等のフィルム欠陥がないことが要求される。さらに、この種の表面保護フィルムは、大量に消費され、かつ速やかに廃棄されるものであるため、安価に製造できるものであることが要求される。

【0004】従来、この種の表面保護フィルムとして、低密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、プロピレン等の重合体を主成分とする基材フィルムの片面に、アクリル系またはゴム系の粘着剤を塗布してなるものが主に使用されている。

【0005】また、ポリエチレンと酢酸ビニル樹脂とを共押出してなる、ポリエチレンからなる基材層と、酢酸ビニル樹脂からなる自己粘着層とを有する2層構造の表面保護フィルムが一部で使用されている。

【0006】さらにまた、表面保護フィルムは、被着体に貼り付けた状態で、切断、曲げ、絞り等の各種の加工成形を施される場合が多い。そこで、これらの加工成形での表面保護フィルムの剥離を防止するために、表面保護フィルムは、高い初期粘着強度を示す配合処方の粘着剤で粘着層を形成することが行われる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、基材層となるフィルムの片面に粘着剤を塗布してなる表面保護フィルムは、フィルムと粘着剤層間の密着性に問題があり、剥離時に糊残り等を起こし易い品質上の欠点がある。またその製造法は、基材層用のフィルムを製造した後に、表面処理を施し、溶剤に溶解した粘着層用の組成物を塗布し、溶剤の乾燥を行うものであり、単独のフィルムより高価なものとなるという欠点がある。

【0008】また、前記従来の2層共押出による表面保護フィルムは、特に自己粘着層を構成する酢酸ビニルが有するカルボン酸基が接着性を有しており、粘着強度の経時変化が大きいため、特定の樹脂板の表面保護フィルムにのみしか使用できず、用途が限定されてしまう、という問題があった。

【0009】さらに、表面保護フィルムは、通常、数100~数1000mの長さのものを密に巻き上げた状態で提供される。ここで、各種の加工成形における剥離を防止するために、高い初期粘着強度を示す配合処方の粘着剤で粘着層を形成すると、その粘着層と基材層とのブロッキング力が高くなり、被着体への貼り付けを行う際の表面保護フィルムの巻き戻しが困難となり、貼り付けのための取扱い作業性に劣ることとなる問題がある。

【0010】そこで本発明の目的は、各種被着体に貼り付けて、粘着層が基材層と剥離を起さず、また初期粘着強度が高く、しかも貼り付けた後での粘着強度（剥離強度）の経時変化が小さく、さらにフィルム巻き戻し時

のブロッキング力が低く、取扱い作業性に優れ、しかも安価に製造することができる表面保護フィルムを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明は、基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2~12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも2種のα-オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下であるα-オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23°Cで粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルムを提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記表面保護フィルムの第1の態様として、基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、粘着層に接する層が、炭素原子数2~12のα-オレフィンを含む重合体を主材とする層であり、前記粘着層が、炭素原子数2~12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも2種のα-オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下であるα-オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23°Cで粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルムを提供するものである。

【0013】さらに、本発明は、前記表面保護フィルムの第2の態様として、基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2~12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも2種のα-オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下であるα-オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23°Cで粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上であり、かつ加温加圧における経時変化後の粘着強度が1000g/25mm以下である層である表面保護フィルムを提供するものである。

【0014】以下、本発明の表面保護フィルム（以下、「本発明のフィルム」という）について詳細に説明する。

【0015】本発明のフィルムは、基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する2層以上の多層構造の積層フィルムである。

【0016】本発明のフィルムの基材層は、1層または複数の層からなるものである。この基材層の構成成分としては、例えば、α-オレフィン、およびその変性物、または酢酸ビニル、メタクリレート等の各種ビニル化合物との共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン等を主成分とするものが挙げら

れる。特に、基材層が2層以上の複数層から構成される場合には、各々の隣合う層は、その構成成分が、溶融共押出しによって相互に強固な接着を形成できるものであれば、いずれのものからなる層でもよい。また、2層以上の層構成とする場合には、各々の層に表面保護フィルムとして要求される各種の特性を分担して受け持たせるように構成することができる。例えば、中間層には加工時の伸び特性や、引き裂き耐性を付与し、また、耐候安定剤を添加して耐候性を付与し、最外層には表面疵の耐性や、巻き上げた保護フィルムが簡単に巻戻せるように粘着層との剥離性を付与する、などの役割を分担して受け持たせることができる点で、基材層は、特に2層以上で構成するのが好ましい。

【0017】また、本発明のフィルムの基材層が2層以上の層から構成される場合、粘着層に接する層が炭素原子数2～12の α -オレフィンを含む重合体を主材とする層であると、好ましい。基材層における粘着層に接する層の構成成分は、炭素原子数2～12の α -オレフィンを含む重合体を主材とし、粘着層と強固な接着を形成できるものであれば、特に制限されない。炭素原子数2～12の α -オレフィンを含む重合体は、例えば、エチレン、プロピレン、ブテンー1等の α -オレフィンの単独重合体または共重合体であり、具体的には、各種ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の単独重合体またはそれらの α -オレフィン系共重合体等を主成分とするものである。前記粘着層に接する層は、これらの α -オレフィンを含む重合体を、その1種単独または2種以上の組合せを主材として含んでいてもよい。また、この粘着層に接する層は、前記 α -オレフィンを含む重合体以外に、副成分として、ブリードアウトして粘着層への影響を与えるものでなければ、炭化水素以外の含酸素基などの官能基を高分子内に含む樹脂を含んでいてもよい。前記粘着層に接する層における前記 α -オレフィンを含む重合体の含有量は、通常、50～100重量%程度であり、好ましくは70～100重量%程度である。

【0018】本発明のフィルムにおいて、基材層の最外層が、前記 α -オレフィンを含む重合体を主材とする層であると、好ましい。基材層の最外層における前記 α -オレフィンを含む重合体の含有量は、通常、50～100重量%程度であり、好ましくは70～100重量%程度である。また、基材層の最外層が、前記 α -オレフィンを含む重合体とともに、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂を含む混合物を主材とする層であると、巻き戻し時のプロッキング力が低いフィルムを得ることができる点で、さらに好ましい。

【0019】このエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂は、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の分子鎖の側鎖に、Zn、Naイオン等の金属イオンを有するイオン性高分子からなる樹脂であり、通称、アイオノマーと呼ばれる高分子からなる樹脂

である。このエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂の具体例として、三井・デュポンポリケミカル社から商品名：ハイミランで市販されているもの等が挙げられる。

【0020】本発明のフィルムにおいて、基材層の最外層が、 α -オレフィンを含む重合体とともに、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂を含む混合物を主材とする層である場合、(α -オレフィンを含む重合体)／(エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂)の含有割合は、通常、重量比で95／5～5／95の割合であり、好ましくは90／10～50／50の割合である。また、基材層の最外層における両者の混合物の含有量は、通常、50～100重量%程度であり、好ましくは70～100重量%程度である。

【0021】また、この基材層は、この種の表面保護フィルムの基材層に一般に用いられる各種添加剤を含有していてもよい。例えば、各種の充填剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、滑剤等を含有していてもよい。

【0022】本発明のフィルムにおいて、基材層の厚さは、通常、10～200μm程度であり、疵付性、貼り付け作業性および価格の点で、好ましくは30～150μm程度である。

【0023】本発明のフィルムの粘着層は、前記基材層の下面に積層され、炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とする α -オレフィン共重合体の1種または2種以上の混合物を主材とする層である。炭素原子数2～12の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等が挙げられる。これらの α -オレフィンからなる共重合体を粘着層の主材とする場合、粘着層中に占めるこの α -オレフィン共重合体の含有割合は、通常、30重量%以上、好ましくは50重量%以上である。

【0024】これらの α -オレフィンの組み合わせからなる α -オレフィン共重合体の中でも、プロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5～12の α -オレフィンの3成分からなる共重合体を主材とする粘着層が好ましい。特に、プロピレン10～85モル%、1-ブテン3～60モル%および炭素原子数5～12の α -オレフィン10～85モル%の組成を有する共重合体を主材とする粘着層は、常温付近での粘着特性に優れる点で、好ましく、さらに、プロピレン15～70モル%、1-ブテン5～50モル%および α -オレフィン15～70モル%の割合で含む共重合体を主材とする粘着層が好ましい。また、このプロピレン、1-ブテンおよび炭素原子

数5～12のα-オレフィンの3成分からなる共重合体を粘着層の主材とする場合、粘着層中に占めるこの共重合体の含有割合は、通常、30重量%以上、好ましくは50重量%以上である。

【0025】さらに、本発明のフィルムにおいて、粘着層の粘着性能向上させるため、前記のプロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5～12のα-オレフィンの3成分からなる共重合体に加えて、他のα-オレフィン共重合体を含有させた粘着層とすることができる。このとき、前記のプロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5～12のα-オレフィンの3成分からなる共重合体と、他のα-オレフィン共重合体の粘着層中に占める合計の含有量は、50重量%以上であることが好ましい。

【0026】前記の他のα-オレフィン共重合体として、(A)エチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体、(B)エチレンとα-オレフィンのコオリゴマーおよび(C)ステレン・ジエン系共重合体、またはその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の共重合体が挙げられる。これらは、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。これらのα-オレフィン共重合体からなる主材と組み合わせて用いられる副成分の中でも、特に好ましい副成分は、(C)ステレン・ジエン系共重合体、またはその水素添加物である。この(C)ステレン・ジエン系共重合体またはその水素添加物の具体例として、(D)ステレン・エチレン・ブチレン・ステレンブロック共重合体、(E)ステレン・イソブレン・ステレンブロック共重合体等が挙げられる。これらは、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。

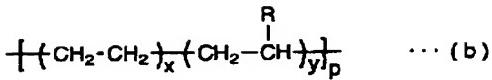
【0027】前記の(A)エチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体の具体例として、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体等が挙げられる。この(A)共重合体の具体例として、三井石油化学工業(株)から商品名：タフマーP、タフマーS、タフマーA、タフマーハR等で市販されているものなどが挙げられる。

【0028】また、前記の(B)エチレンとα-オレフィンのコオリゴマーは、エチレンとα-オレフィンとの低分子量共重合体であって、常温で液体状のものである。α-オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数3～20のα-オレフィンが挙げられる。これらの中でも、炭素数3～14のα-オレフィンが好ましい。

【0029】この(B)コオリゴマーは、下記式(b)：

【0030】

【化1】



【0031】で表される構造単位を有するものである。前記式(b)中、RはC_nH_{2n+1}(nは正の整数である)で表される基であり、x、yおよびpは正の整数である。

【0032】この(B)コオリゴマーは、通常、数平均分子量が100～10000の範囲のものであり、好ましくは数平均分子量が200～5000の範囲のものである。また、この(B)コオリゴマー中のエチレン含有量は、通常、30～70モル%、好ましくは40～60モル%である。

【0033】本発明のフィルムの粘着層の構成成分として、他のα-オレフィン共重合体として、前記(B)コオリゴマーを用いる場合、この(B)コオリゴマーの粘着層に占める含有割合は、通常、0～20重量%、好ましくは0～10重量%である。

【0034】前記(D)ステレン・エチレン・ブチレン・ステレンブロック共重合体(以下、「SEBS」と略す)は、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体を水素添加してなるものであり、ステレン系重合体ブロックを平均分子量に換算して12000～100000程度、エチレン・ブチレン重合体ブロックを平均分子量に換算して10000～300000程度含むものである。この(D)SEBSにおけるステレン重合体ブロック/エチレン・ブチレン重合体ブロックの含有割合は、通常、重量比で5～50/50～95であり、好ましくは10～30/70～90である。

【0035】この(D)SEBSの具体例として、シェル化学社から商品名：クレイトンGで市販されているものなどが挙げられる。

【0036】本発明のフィルムの粘着層の副成分として、前記(D)SEBSを用いる場合、粘着層に占める(D)SEBSの含有割合は、通常、0～50重量%、好ましくは0～45重量%である。

【0037】さらに、(E)ステレン・イソブレン・ステレンブロック共重合体(以下、「SIS」と略す)は、ステレン重合体ブロックとイソブレン重合体ブロックとを有するブロック共重合体であり、ステレン重合体ブロックを平均分子量に換算して12000～100000程度、イソブレン重合体ブロックを平均分子量に換算して10000～300000程度含むものである。この(E)SISにおけるステレン重合体ブロック/イソブレン重合体ブロックの含有割合は、通常、重量比で5～50/50～95であり、好ましくは10～30/70～90である。

【0038】この(E)SISの具体例として、シェル化学社から商品名：クレイトンDで市販されているもの

などが挙げられる。

【0039】本発明のフィルムの粘着層の副成分として、前記(E)SISを用いる場合、この(E)SISの粘着層に占める含有割合は、通常、0～50重量%、好ましくは0～30重量%である。ただし、前記(D)SEBSと、(E)SISを同時に用いる場合には、(D)と(E)の合計量が粘着層に占める含有割合が、45重量%以下であるのが好ましい。

【0040】本発明のフィルムにおいて、粘着層の構成成分として、前記の α -オレフィン系共重合体と(A)共重合体の組み合わせからなる混合樹脂を用いると、ガラス転移温度が低下し、初期粘着強度を適正な範囲に調整するとともに、低温粘着特性を改善できる点で有利である。また、粘着層の構成成分として、前記の α -オレフィン系共重合体と(B)コオリゴマーの組み合わせからなる混合樹脂を用いると、ガラス転移温度が低下し、初期粘着強度を適正な範囲に調整することができるとともに、粘度を適正な範囲に調整できる点で、有利である。また、粘着層の構成成分として、前記の α -オレフィン系共重合体と(D)SEBSおよび/または(E)SISの組み合わせからなる混合樹脂を用いると、ガラス転移温度が低下し、初期粘着強度を適正な範囲に調整するとともに、低温粘着特性を改善できる点で、有利である。

【0041】本発明のフィルムの粘着層は、前記 α -オレフィン系共重合体または他の α -オレフィン系共重合体以外と、特に好ましい副成分として前記に示したステレン・ジエン系共重合体以外に、さらに各種の副成分を含んでいてもよい。例えば、 α -オレフィンと各種ビニル系化合物との共重合体、それらのグラフト変成物等の樹脂、等に代表される熱可塑性エラストマー、液状ブチルゴム等の可塑剤、ポリテルペン等のタッキファイヤーなどを含んでいてもよい。本発明において、これらの副成分は、接着性の官能基、不飽和結合を有するものは、貼り付けた後での粘着強度の経時変化（加温、加压、湿度、紫外線、等）を悪化させないように、その種類、配合量等を調整することが好ましい。

【0042】本発明のフィルムの粘着層は、この種の粘着層の素材に一般的に配合される各種添加剤を含有していてもよい。例えば、各種の充填剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、滑剤等を含有していてもよい。

【0043】本発明のフィルムの粘着層は、粘着層が炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とし、そのX線回折による結晶化度の値が10%以下であるものであり、十分な初期粘着強度を得るためにには、結晶化度が5%以下であるものが好ましい。

【0044】さらにまた、本発明の表面保護フィルムは、ステンレス鋼板面に対する23°Cでの初期粘着強度

が20g/25mm以上のものであり、2kg/cm²の加压と60°Cの加温を10日間受けた後でも、フィルムが切れず、ステンレス表面への糊残りが無く、1kg/25mm以下の強度で剥離が可能なものである。

【0045】本発明のフィルムにおいて、粘着層の厚さは、通常、1～100μm程度であり、共押出によって本発明のフィルムを製造する場合に、フィルム層構成の制御のし易さ、また、十分な機械的強度を有する表面保護フィルムを得ることができる点で、好ましくは3～50μm程度である。

【0046】本発明のフィルムの全体の厚さは、通常、10～300μm程度であり、好ましくは30～200μm程度である。

【0047】本発明のフィルムの製造は、前記基材層と粘着層を有する構造の積層フィルムを製造できる方法であれば、いずれの方法にしたがって行なってもよい。特に、基材層（表面層、中間層）および粘着層を構成する素材を、それぞれ溶融加熱して共押し出し成形し、所定の厚さを有する3層構造の積層フィルムを製造する方法が、高効率でしかも安価に本発明のフィルムを製造できる点で、好ましい。また、基材層に粘着層を溶融押出ラミネートする等の方法にしたがって行なうこともできる。

【0048】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

【0049】（実施例1～4）各例において、下記の成形条件にしたがって、共押し出しTーダイフィルム成形法によって、プロピレンのホモ重合体からなる表面基材層（厚さ：10μm）、エチレンを3モル%含むプロピレンランダム重合体からなる中間基材層（厚さ：30μm）、およびプロピレン、1-ブテンおよび4-メチル-1-ベンゼンを表1に示すモル%で含む共重合体からなる粘着層（厚さ：10μm）を有する3層構造の表面保護フィルム（厚さ：50μm）を、成形した。

成形条件

溶融温度：表面基材層=230°C

中間基材層=230°C

粘着層=180°C

共押出温度：230°C

【0050】また、粘着層を構成する α -オレフィン系共重合体の結晶化度を、X線回折法（S. L. AGGARWAL: J. Polymer Sci. 18, 17, 1955に準ずる）によって測定した結果を表1に示す。さらに、得られた表面保護フィルムの初期粘着強度、粘着強度の経時変化および糊残りについて、下記の方法にしたがって測定または評価を行なった。結果を表1に示す。

【0051】初期粘着強度の測定

JIS Z 0237 1991に準拠して測定した。ただし、ステンレスSUS304の表面仕上げは、JIS G 4305に規定されたBAの状態のままで、研磨紙

での研磨を省略し、180度引きはがし法によって測定される剥離強度を粘着強度の指標とした。

【0052】加温加压経時変化

初期粘着特性の測定と同様にして、ステンレスSUS304に表面保護フィルムを貼り付けて試験片を作製した。さらに表面保護フィルムの上面に、厚さ15μmの清浄なしわのないアルミ箔を重ねた後、JIS K6301に規定されているスプリング硬さ70Hs、厚さ3mmのシリコンゴムシートを重ねた。この試験片のフィルム貼り付け部に、均一に2kg/cm²の圧力を、60°Cに加温した加熱プレスで加えた状態で、240時間保持した後に取り出し、2~5時間内に180度引きはがし法によって測定される剥離強度を粘着強度の指標とした。

【0053】糊残り

前記の引きはがし試験を行ったステンレス試験片の表面を目視で観察し、表面保護フィルムの粘着層の一部が明らかに1mm径以上剥離して、ステンレス試験片の表面に粘着層の一部が残留付着している場合を糊残りとした。

【0054】(実施例5) 下記成形条件にしたがって、共押し出しTーダイフィルム成形法により、密度0.953g/ccの高密度ポリエチレンからなる表面基材層(厚さ:10μm)、密度0.940g/ccの中密度ポリエチレンからなる中間基材層(厚さ:30μm)、および実施例1で用いたプロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテンからなる共重合体70重量部と、エチレン80モル%およびプロピレン20モル%からなる共重合体30重量部との混合物で形成された粘着層(厚さ:10μm)を有する3層構造の表面保護フィルム(厚さ:50μm)を、成形した。得られた表面保護フィルムの初期粘着強度、粘着強度の経時変化および糊残りを、実施例1と同様に測定または評価を行った。結果を表1に示す。

成形条件

溶融温度: 表面基材層=230°C

中間基材層=230°C

粘着層=180°C、

共押出温度: 230°Cで

【0055】(実施例6) 粘着層を、プロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテン共重合体50重量部、エチレン・プロピレン共重合体20重量部、SEBS(シェル化学社製、G-1657)20重量部およびSIS(日本合成ゴム社製、SIS5000)10重量部の混合物で形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、実施例1と同様に、初期粘着強度、粘着強度の経時変化および糊残りの測定または評価を行った。結果を表1に示す。

【0056】(比較例1) 粘着層を、エチレン・プロピレン共重合体のみで形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、測定または評価を行った。その結果、粘着層の結晶化度5%および初期粘着強度200g/25mm、加熱加压経時後の粘着強度1300g/25mmであり、経時変化後は剥離作業が困難であった。

【0057】(比較例2) 粘着層を、エチレン90モル%および1-ブテン10モル%からなる共重合体のみで形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、測定または評価を行った。その結果、粘着層の結晶化度15%および初期粘着強度15g/25mmであり、初期の粘着強度が低く、種々の加工に耐えないものであった。

【0058】(比較例3) 粘着層を、プロピレン70モル%および1-ブテン30モル%からなる共重合体のみで形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、測定または評価を行った。その結果、粘着層の結晶化度50%、初期粘着強度10g/25mmであり、初期の粘着強度が低く、種々の加工に耐えないものであった。

【0059】(比較例4) 粘着層を、プロピレン70モル%および4-メチル-1-ペンテン30モル%からなる共重合体のみで形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、測定または評価を行った。その結果、粘着層の結晶化度25%、初期粘着強度5g/25mmであり、初期の粘着強度が低く、種々の加工に耐えないものであった。

【0060】

【表1】

表 1

単位	実施例		実験例		実験例		実験例		比較例		比較例 4
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
α-オレフィン共重合体											
モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	
エチレン	5.0	6.0	3.0	2.0	5.0	8.0	8.0	8.0	8.0	7.0	7.0
プロピレン	2.0	2.0	3.0	6.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	3.0
1-ブテン	3.0	2.0	4.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
4-メチル-1-ペンタン											
結晶化度	%	2	5	6	7	2	5	2	5	1.5	2.5
屈服粘度	dL/g	1.6	2.5	2.2	0.9	1.6	1.9	1.6	1.9	1.6	1.2
他の共重合体											
SEBS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SIS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粘着層の構成成分比	質量%	1.00	1.00	1.00	1.00	7.0	3.0	5.0	2.0	1.00	1.00
粘着性											
初期粘着強度	g/25mm	8.0	8.0	3.0	1.80	15.0	2.00	2.00	1.5	1.0	5
初期剛性強度	g/25mm	6.00	5.00	4.50	8.00	7.50	9.00	13.00	—	—	—
山盛加压保持時間の割残り	有/無	無し	無し	無し	無し						

*注 結晶化度：表に示す組成物のα-オレフィン共重合体の結晶化度
屈服粘度：デカライン中135℃で測定

【0061】(実施例7) 高密度ポリエチレン(密度: 0.96 g/cm³) 80重量部と低密度ポリエチレン(密度: 0.92 g/cm³) 20重量部とからなる表面基材層(厚さ: 10 μm)、エチレン・4-メチル-1-ペンタンランダム共重合体(MI: 2.1 g/10分、密度: 0.92 g/cm³、融点: 120°C、エチレン含有量: 91重量%) 60重量部と、エチレン・酢酸ビニル共重合体40重量部と、紫外線吸収剤(チバガイギー社製、チヌビン326) 0.9重量部とからなる中間基材層(厚さ: 38~40 μm)、ならびにプロピ

レン50モル%、1-ブテン20モル%および4-メチル-1-ペンタン30モル%を含むα-オレフィン系共重合体65重量部と、SEBS 20重量部と、SIS 10重量部と、エチレンとα-オレフィンのコオリゴマー(三井石油化学工業(株)製、商品名: ルーカントHC-20) 5重量部とを含む混合物からなる粘着層(厚さ: 10~12 μm)とを有する3層構造の表面保護フィルムを、実施例1と同様にして共押し出しT-ダイフィルム成形法により製造した。得られた表面保護フィルムの初期粘着強度、粘着強度の経時変化および糊残

りの測定または評価を行った。また、巻戻力を下記の方法にしたがって測定した。結果を表2に示す。

【0062】巻戻力の測定方法

23°Cの恒温室にて、幅30cmのフィルムの先端にバネ秤を装着し、繰出速度5m/分で繰出したときのバネ秤の読みから巻き戻し力を測定した。

【0063】(実施例8) プロピレン50モル%、1-ブテン20モル%および4-メチル-1-ペンテン30モル%を含む共重合体45重量部と、エチレン・プロピレン共重合体(エチレン80モル%、プロピレン20モル%、MI: 1.0 g/10分、密度: 0.87 g/cm³) 15重量部、SEBS 30重量部、SIS 10重量部、およびエチレンとα-オレフィンのコオリゴマー(三井石油化学工業(株)製、商品名:ルーカントHC-20) 5重量部とを含む混合物からなる粘着層を形成した以外は、実施例7と同様にして表面保護フィルムを製造した。得られた表面保護フィルムの初期粘着強度、粘着強度の経時変化、糊残りおよび巻戻力の測定または評価を行った。結果を表2に示す。

【0064】(実施例9) 高密度ポリエチレン(密度: 0.95 g/cm³) 70重量部と、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体のナトリウムイオン架橋樹脂(三井石油化学工業(株)製、ハイミラン1605) 30重量部とからなる表面基材層(厚さ: 10 μm)、エチレン・4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体(エチレン含有量: 91重量%、MI: 2.1 g/10分、密度: 0.92 g/cm³、融点: 120°C) 60重量部と、エチレン・酢酸ビニル共重合体40重量部とからなる中間基材層(厚さ: 40 μm)、ならびにプロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(プロピレン: 50モル%、1-ブテン: 20モル%、4-メチル-1-ペンテン: 30モル%) 50重量部と、エチレン・プロピレン共重合体(エチレン: 80モル%、プロピレン: 20モル%、MI: 1.0 g/10分、密度: 0.87 g/cm³) 10重量部、SEBS 25重量部と、SIS 10重量部と、エチレンとα-オレフィンのコオリゴマー(三井石油化学工業(株)製、商品名:ルーカントHC-20) 5重量部とを含む混合物からなる粘着層(厚さ: 10 μm)とを有する3層構造の表面保護フィルムを、実施例1と同様にして共押し出しT-ダイフィルム成形法により製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻し力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0065】(実施例10) 高密度ポリエチレン(密度: 0.95 g/cm³) 50重量部と、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体のナトリウムイオン架橋樹脂(三井石油化学工業(株)製、ハイミラン1605) 50重量部とからなる表面基材層(厚さ: 10 μm)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻し力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0066】(実施例11) 高密度ポリエチレン(密度: 0.95 g/cm³) 70重量部と、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体のZnイオン架橋樹脂(三井石油化学工業(株)製、ハイミラン1605) 30重量部とからなる表面基材層(厚さ: 10 μm)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻し力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0067】(実施例12) 高密度ポリエチレン(密度: 0.95 g/cm³)のみからなる表面基材層(厚さ: 10 μm)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻し力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0068】(実施例13) 高密度ポリエチレン(密度: 0.95 g/cm³) 80重量部と、低密度ポリエチレン(密度: 0.92 g/cm³) 20重量部とからなる表面基材層(厚さ: 10 μm)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻し力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0069】(実施例14) 高密度ポリエチレン(密度: 0.95 g/cm³) 70重量部と、低密度ポリエチレン(密度: 0.92 g/cm³) 30重量部とからなる表面基材層(厚さ: 10 μm)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻し力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

表 2

	単位	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
製膜性		良	良	良	良	良	良	良	良
巻戻力	g/25mm	100	200	120	100	120	200	170	150
粘着特性									
初期粘着強度	g/25mm	90	320	180	180	180	180	180	180
加温加圧経時後の粘着強度	g/25mm	200	450	300	300	300	300	300	300
加温加圧経時後の糊残り	有/無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【0071】

【発明の効果】本発明の表面保護フィルムは、常温で十分な粘着強度を有し、しかも貼り付けた後での粘着強度（剥離強度）の経時変化が小さく、さらにフィルム巻き戻し時のブロッキング力が低く、取扱い作業性に優れ、しかも安価に製造することができるものである。例えば、2 kg/cm²、60°Cで10日間加圧加温された後でも、フィルムが切断されず、ステンレス鋼板面等の

被着体の表面への糊残りが無く、1 kg/25 mm以下の強度で剥離が可能である。このため、本発明の表面保護フィルムは、アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等の金属板、およびそれらの塗装板に対して、貼り付けたものが種々の加工に耐えることができ、これらの金属板およびその塗装板の表面保護材として特に好適である。また、化粧合板、ガラス板、合成樹脂板等の広範囲の用途にも良好に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C	47/06	9349-4 F		
	47/56	9349-4 F		
B 3 2 B	7/02	9268-4 F		
	15/08	103 Z 7148-4 F		
	27/32	103 8115-4 F		
C 0 9 J	109/06	J D X		
// C 0 9 J	123/02	J B X		
B 2 9 K	23:00			

(72)発明者 権田正広

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-188471

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.CI.

C08L 23/00
B32B 27/00
B32B 27/18
B32B 27/20
B32B 27/32
C08K 3/22
C08K 5/17
C09J 7/02
C09J 7/02

(21)Application number : 05-334443

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : KOBAYASHI SHIGEHISA
GOTO MASAHIKO

(54) POLYOLEFIN RESIN FILM AND SURFACE-PROTECTED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a transparent, weather-resistant surface-protected film which does not leave a self-adhesive behind when peeled from an adherend by forming a self-adhesive layer on a polyolefin resin film contg. titanium oxide with a specified particle size and a hindered amine light stabilizer.

CONSTITUTION: A resin film is produced from a polyolefin resin contg. titanium oxide with an average particle size of 100nm or lower and a hindered amine light stabilizer. Titanium oxide with such a particle size is used to obtain a transparent film; however, it is surface-treated, e.g. with lauric acid, to decrease its surface activity when the particle size is 50nm or lower. On the film is formed a self-adhesive layer esp. comprising block copolymers of an A-B-A and A-B types (wherein A is a polystyrene block; and B is an optionally hydrogenated polybutadiene block), thus giving a transparent, weather-resistant surface-protected film which, absorbing ultraviolet rays, causes neither degradation of the self-adhesive layer nor separation of the layer at the interface with the film when peeled from an adherend.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.02.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2962645

[Date of registration] 06.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-04322

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 23.03.1999

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-188471

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/00	KEC			
B 32 B 27/00	M	8413-4F		
27/18	Z	8413-4F		
27/20	A	8413-4F		
27/32	Z	8115-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-334443	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成5年(1993)12月28日	(72)発明者	小林 重久 埼玉県加須市大字礼羽411-1

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂フィルム及び表面保護フィルム

(57)【要約】

【目的】 透明性と耐候性にすぐれ、長期間経過しても強度が低下せず、簡単な方法で製造できるポリオレフィン系樹脂フィルム、及び粘着剤が劣化せず被着体に糊残りせずに剥離することのできる表面保護フィルムを提供する。

【構成】 低密度ポリエチレン樹脂(密度0.927 g / cm³, メルトイインデックス3.0)98.5重量%、平均粒径が100 nm以下の酸化チタン(ティカ社製商品名: MT-500HD 平均粒径約30 nm, アルミナ・ジルコニア処理)1重量%、ヒンダードアミン系光安定剤(チバガイギー社製商品名: TINUVIN 770)0.5重量%からなる組成物と、上記と同じ低密度ポリエチレン樹脂とを2種2層用のフィードプロックを用いて溶融状態で積層して単層Tダイ金型へ供給し、それぞれ50 μmの厚みで共押出成形してポリオレフィン系樹脂フィルムを得た。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂に平均粒径が100nm以下の酸化チタン及びヒンダードアミン系光安定剤が含有された組成物よりなるポリオレフィン系樹脂フィルム。

【請求項2】 平均粒径が100nm以下の酸化チタンとヒンダードアミン系光安定剤を含有する組成物よりなるポリオレフィン系樹脂フィルムに粘着剤層が積層されてなることを特徴とする表面保護フィルム。

【請求項3】 請求項2記載の表面保護フィルムであつて、粘着剤層が、一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体及び一般式A-Bで表されるブロック共重合体（但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロックまたはそれらを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックである）の少なくとも1種のブロック共重合体を主成分とする組成物からなることを特徴とする表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、長期間にわたってすぐれた耐候性を備え、包装材や粘着テープ基材などに使用できるポリオレフィン系樹脂フィルム、及び被覆塗装鋼板、金属板、合成樹脂板等の表面に仮着して、汚れや傷つきがないように、その表面を保護するために使用される耐候性に優れ、且つ、透明な表面保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂は、加工特性にすぐれ、安価であることから各種成形品や包装材などの用途に広く使われている。ポリオレフィン系樹脂をフィルム状に成形し、包装材として使用する場合に、これに無機系光安定剤を添加して紫外線を吸収、反射、散乱させることにより、内容物を紫外線による変色や変質等の劣化から保護する方法は古くから行われている。例えば、酸化チタンを配合して白色化したものも古くから知られているが、紫外線を充分に遮断するために酸化チタンの配合量を多くすると、フィルムの強度が低下するので厚みの薄いフィルムとすることが困難であり、不透明なものとなる。

【0003】 特開昭50-158630号公報には、最大粒径が0.1μm以下であり平均粒径が40μmの酸化チタンを樹脂に配合することにより、透明性を損なわずに内容物を紫外線から保護できる合成樹脂組成物が、又、特開平5-158460号公報には、粒径が0.001~0.1μmの酸化亜鉛または酸化チタンなどの無機顔料が粘着シートの支持体又は粘着剤に添加されることにより、あるいは支持体と粘着剤との間に紫外線遮蔽層を設けて、紫外線による劣化を抑制し耐候性を付与した粘着シートが開示されている。

【0004】 又、被覆塗装鋼板、金属板、合成樹脂板、化粧合板等の表面が加工時や搬送時に傷付きや汚れを防止するために表面保護フィルムが販用されている。表面保護フィルムは、ポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂や紙からなる基材層の片面に粘着層が形成された構造であり、適度の粘着力（仮着性）を有するとともに、使用後に各種被着体の表面を粘着剤で汚染することなく容易に剥がすことができなければならない。

【0005】 表面保護フィルムとして、例えば、特公昭58-30911号公報、特開昭61-103975号公報などにより、ポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂からなる基材層の片面に、一般式A-B-A（但し、Aはスチレン重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロックまたはエチレン-ブチレン重合体ブロック）で表されるブロック共重合体エラストマー単独或いはこれに粘着付与樹脂とを混和してなる粘着剤層が形成された表面保護フィルムが開示されている。これらの表面保護フィルムはいずれも被着体から剥離する際に界面剥離せず、糊残りせず剥離できることを目的とする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記特開昭50-158630号公報及び特開平5-148460号公報に記載のように、酸化チタンや酸化亜鉛だけをフィルム樹脂に配合しただけのものは樹脂分子の光に対する安定性が低く、フィルム内に入射した紫外線がこれら無機質微粒子によって乱反射されることにより樹脂の劣化が促進され、引張強度及び破断伸度が著しく低下するという問題がある。

【0007】 又、被覆塗装鋼板、金属板は建材用途として使用されることが多く、施工現場ではポリオレフィン系樹脂を使用した表面保護フィルムを貼り付けたまゝ屋外に長期間放置される。このとき太陽光に含まれている紫外線によりポリオレフィン系樹脂は架橋と分解により劣化する。紫外線の一部は基材フィルムを透過して粘着剤層に達し、粘着剤の劣化も引き起こす。

【0008】 粘着剤はその構造により反応速度は異なるが紫外線により劣化が生じる。アクリル系粘着剤は比較的反応速度は遅いが、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体（SBS）、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体（SIS）等は分子内に不飽和2重結合を持つのでポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂よりも早く劣化する。架橋反応よりも分解反応の方が早く起こるので、見かけの分子量が低下し、接着力が上昇する。場合によっては凝集破壊を起こして被着体に糊残りする。

【0009】 粘着剤にまで紫外線を透過させなければ劣化反応も起こらないので、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機物質を基材であるポリオレフィン系樹脂に約30重量%添加すると不透明になり、これを屋外に1ヶ月

間放置しても粘着剤は劣化せず凝集破壊せずに剥離できる。しかし、表面保護フィルムの性能の一つとして、物品に表面保護フィルムを貼り付けたまゝ物品の傷、汚れを確認する作業を行うために透明であることが要求される。そこで上記のようにフィルムを不透明にすることは好ましくない。

【0010】上記特公昭58-30911号公報に記載のものは、一般式A-B-AのBブロックがブタジエン重合体ブロック(SBS)、イソプレン重合体ブロック(SIS)であり、分子内に不飽和2重結合を持つので紫外線による劣化反応が早く、屋外に1ヶ月間放置すると凝集破壊を起こして糊残りが発生する。

【0011】特開昭61-103975号公報に記載の表面保護フィルムは、一般式A-B-AのBブロックがエチレン-ブチレン重合体ブロック(SEBS)である場合には、分子内に不飽和2重結合を実質的に持たないのでSBS、SISに比べて接着力の上昇は少ない。しかし、いずれにしてもこれらを被覆塗装鋼板、金属板に貼り付けて屋外に放置すると紫外線による劣化を生じて接着力は徐々に上昇し、剥離すると凝集破壊による糊残りを生ずる。

【0012】そこで、粘着剤や基材フィルムに有機系紫外線吸収剤、光安定剤を添加する方法が知られている。紫外線吸収剤は光エネルギーを熱エネルギーに変換する反応を、光安定剤は発生したラジカルを不活性化させる反応を行うものであり、経時的にその反応は弱くなり、劣化防止の効果が薄れてくる。このため、次第に糊残りが発生し易くなる。

【0013】本発明は上記従来の問題点を解消し、透明性と耐候性にすぐれ、長期間経過しても強度が低下せず、簡単な方法で製造できるポリオレフィン系樹脂フィルム、及び粘着剤が劣化せず被着体に糊残りせずに剥離することのできる表面保護フィルムを提供すること目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の本発明ポリオレフィン系樹脂フィルムは、ポリオレフィン系樹脂に平均粒径が100nm以下の酸化チタン及びヒンダードアミン系光安定剤が含有された組成物よりなることを特徴とするものである。

【0015】請求項2記載の本発明表面保護フィルムは、平均粒径が100nm以下の酸化チタンとヒンダードアミン系光安定剤を含有する組成物よりなるポリオレフィン系樹脂フィルムに粘着剤層が積層されてなることを特徴とするものである。

【0016】請求項3記載のものは、請求項2記載の表面保護フィルムであって、粘着剤層が、一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体及び一般式A-Bで表されるブロック共重合体(但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロックまたはそれらを

水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックである)の少なくとも1種のブロック共重合体を主成分とする組成物からなることを特徴とするものである。

【0017】本発明で使用できるポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン-αオレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-nブチルアクリレート共重合体、ポリプロピレン(ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー)等が挙げられる。又、これらの混合物も好適に使用できる。混合物とする場合、特にポリエチレン、ポリプロピレンを主成分とするものが好ましい。

【0018】先ず、請求項1記載のポリオレフィン系樹脂フィルムは、上記ポリオレフィン系樹脂に、平均粒径が100nm以下の酸化チタン及びヒンダードアミン系光安定剤が添加された組成物からなる。

【0019】平均粒径が100nm以下の酸化チタンとしては、例えば、ティカ社製商品名「MT-500HD」、タイオキサイド社製商品名「UFO7」等が挙げられる。ここでいう平均粒径とは比表面積を測定し、酸化チタンが球であると仮定して計算したものである。

【0020】酸化チタンの平均粒径が100nm以下、特に50nm以下であると表面活性が増加し、酸化反応の触媒となったりするので表面処理剤による表面処理が必要である。表面処理剤としてはラウリン酸、シリカ、アルミナ、ジルコニアが知られているが、この中でも特にアルミナとジルコニアを併用することにより耐候性が向上する。これらの結晶構造はルチル型であることが好ましい。平均粒径は100nmを超えると可視光線を遮断し、不透明となるので100nm以下であることが必要である。

【0021】該樹脂フィルムの酸化チタン含有量は該フィルムの厚さにより異なり、紫外線遮蔽性を維持するためには厚さが50μmでは0.5重量%以上、厚さ100μmでは0.25重量%以上が必要である。又、透明性を維持するためには、厚さ50μmでは5重量%以下、100μmでは2.5重量%以下であることが必要である。

【0022】酸化チタンの微粒子とともに該樹脂フィルムに添加される光安定剤は、ヒンダードアミン系のものでなければならない。これ以外の光安定剤、例えば、フェノール系酸化防止剤などでは紫外線による酸化、劣化反応を阻止する効果が乏しく、本発明の目的とするすぐれた耐候性と高速剥離性が得られない。

【0023】ヒンダードアミン系光安定剤による光安定化作用は、ペリジン骨格のN-置換基が酸化されて生成するN-オキシラジカル(NO⁺)がポリマーの光開始反応で生じるアルキラジカル(R[·])を捕捉するこ

とによるものであり、本発明の場合、光開始反応期によるラジカルの捕捉作用であることが、紫外線による劣化の防止に特に効果的であると思われる。

【0024】本発明ポリオレフィン系樹脂フィルムは、上記ヒンダードアミン系光安定剤と酸化チタンの存在により紫外線による劣化防止効果が相乗的に大きくなるものと考えられる。又、これに積層される粘着剤層又はポリオレフィン系フィルムへ紫外線が到達するのが抑制され、積層フィルムの強度が維持され、又、粘着剤層の劣化が防止される。

【0025】ヒンダードアミン系光安定剤は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.2~3重量部添加されるのが好ましい。この添加量が0.2重量部よりも少ないと、上記ラジカルの捕捉作用が弱く耐候性の向上が期待できない。又、3重量部を超えると、上記ヒンダードアミン系光安定剤がポリオレフィン系樹脂フィルム表面にブリードし、包装材として使用する場合に内容物を汚染する。又、表面保護フィルムとして使用する場合にも、巻重体となされているポリオレフィン系樹脂フィルムからブリードした上記光安定剤が粘着剤層表面に転写され、結果として被着体表面を汚染することになる。

【0026】本発明のポリオレフィン系樹脂フィルムは、用途に応じて強度を上げるために、ヒンダードアミン系等の光安定剤などを含有しない通常のポリオレフィン系フィルムと積層した2層構造、又は、本発明のポリオレフィン系樹脂フィルムの両面に通常のポリオレフィン系フィルムを積層した3層構造の積層フィルムとしてもよく、この場合の層構成は、紫外線を含む光が該フィルムの一方だけから当たるような、例えば袋や粘着テープ基材として用いられる場合には2層構造のものを使用し、紫外線を受ける側に外層としてヒンダードアミン系光安定剤を含有する層を配置することが必要である。光の当たる面が例えば一般包装のように表裏不特定の場合には、上記3層構造のものが好ましい。

【0027】上記2層となされた積層フィルムの場合は、ヒンダードアミン系光安定剤を含まないポリオレフィン系フィルムが本発明ポリオレフィン系樹脂フィルムにより紫外線を含む光線がもたらす劣化作用を受けず、長期間経過しても強度が低下するのを防止する。このためには、ヒンダードアミン系光安定剤を含有するフィルムの厚みは用途によって異なるが、10~100μmであることが好ましい。

【0028】次に、請求項2記載の表面保護フィルムは、請求項1記載のポリオレフィン系樹脂フィルムを基材層とし、これに粘着剤層が積層される。粘着剤は一般に用いられているものが使用できるが、表面保護フィルムとして多く用いられているEVA、SBS、SIS等を主成分とするものが好ましい。又、必要に応じて粘着付与樹脂、酸化防止剤等の安定剤が添加されてもよく、

このような安定剤としては、例えばチバガイギー社製商品名「イルガノックス1010」などが熱劣化に対して効果的である。

【0029】更に、適度の粘着性（仮着性）を有するとともに、使用後に各種被着体の表面を粘着剤で汚染することなく容易に剥がすことができなければならないという表面保護フィルムの特性を充分に確保するために、接着亢進を抑制する物質を添加することが好ましい。このようなものの一例として高級アルキル基が導入されたポリエチレンイミンが挙げられる。

【0030】基材層であるポリオレフィン系樹脂フィルムの厚みは30~100μm、粘着剤層の厚みは5~20μmが好ましい。上記ポリオレフィン系樹脂フィルムに粘着剤層を積層する方法は特に制限しないが、通常、押出成形可能な材料を粘着剤の主成分とする場合は共押出成形法が好ましい。共押出成形法によると工程が簡単であり、両層の接着強度が大であるという利点が得られる。

【0031】請求項3記載の表面保護フィルムは、上記請求項2記載の表面保護フィルムの粘着剤層が、一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体及び一般式A-Bで表されるブロック共重合体（但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロックまたはそれらを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックである）の少なくとも1種のブロック共重合体（以下、飽和型スチレン系熱可塑性エラストマーという）を主成分とする組成物からなるものである。

【0032】飽和型スチレン系熱可塑性エラストマーはスチレン系重合体ブロックAの平均分子量が12000~100000程度のものが好ましく、且つ、ガラス転移温度が20°C以上のものが好ましい。又、ブタジエン重合体ブロックBは平均分子量が10000~30000程度のものが好ましく、且つ、ガラス転移温度が-20°C以下のものが好ましい。

【0033】上記スチレン系重合体ブロックAとブタジエン重合体ブロックBとの好ましい重量比は5:95~50:50であり、さらに好ましくは10:90~30:70である。一般式A-B-Aブロック共重合体と一般式A-Bブロック共重合体との好ましい重量比は100:0~20:80であり、さらに好ましくは100:0~50:50である。

【0034】飽和型スチレン系熱可塑性エラストマーを主成分とする粘着剤には粘着付与樹脂を添加してもよい。粘着付与樹脂は飽和型スチレン系熱可塑性エラストマーのB成分に選択的に相溶するものが用いられる。例えば、脂肪族炭化水素樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂、芳香族炭化水素樹脂、ロジン樹脂等が好適に用いられる。さらに、不飽和2重結合を持たない水素添加樹脂は耐候性にすぐれているのでより好ましい。

【0035】又、上記粘着剤には必要に応じて粘着付与

樹脂、酸化防止剤等の安定剤が添加されてもよく、このような安定剤としては、例えばチバガイギー社製商品名「イルガノックス1010」などが熱劣化に対して効果的である。

【0036】更に、適度の粘着性（仮着性）を有するとともに、使用後に各種被着体の表面を粘着剤で汚染することなく容易に剥がすことができなければならぬという表面保護フィルムの特性を充分に確保するために、接着亢進を抑制する物質を添加することが好ましい。このようなものの一例として高級アルキル基が導入されたポリエチレンイミンが挙げられる。

【0037】高級アルキル基が導入されたポリエチレンイミンとしては平均分子量が1000～20000程度のものが好ましい。又、高級アルキル基はポリエチレンイミンのイミン基に対し0.5～1.0当量導入されるのが好ましく、より好ましくは0.7～1.0当量である。

【0038】高級アルキル基としては、一般に炭素原子数が12以上のものが好ましく、特にオクタデシル基が好適である。ポリエチレンイミンに高級アルキル基を導入するには、例えば、ポリエチレンイミンに過剰の高級アルキルイソシアネートを加え、付加反応により容易に導入することができる。

【0039】上記ポリエチレンイミンの添加量は粘着剤100重量部に対し、0.01～5重量部が好ましく、より好ましくは0.1～2重量部、さらにより好ましくは0.2～1.2重量部である。0.01重量部よりも少ないと加熱養生後に接着力が上昇して剥離不可能となる。5重量部を超えるとこれが粘着剤層の表面に多量にブリードして被着体が汚染されるので好ましくない。

【0040】ポリオレフィン系樹脂フィルムの厚みは30～100μm、粘着剤層の厚みは5～20μmが好ましい。上記ポリオレフィン系樹脂フィルムに粘着剤層を積層する方法は特に制限しないが、通常、押出成形可能な材料を粘着剤の主成分とする場合は共押出成形法が好ましい。共押出成形法によると工程が簡単であり、両層の接着強度が大であるという利点が得られる。

【0041】

【作用】請求項1記載のポリオレフィン系樹脂フィルムは、ポリオレフィン系樹脂に含有されるヒンダードアミン系光安定剤が、N-置換基が酸化されて生成するN-オキシラジカル(NO·)がポリマーの光開始反応で生じるアルキルラジカル(R·)を捕捉することにより、ポリマーの光による劣化を防止する。

【0042】更に、酸化チタンの存在により紫外線の透過を阻止するので、該樹脂フィルムは耐候性が非常にすぐれたものとなる。更に、このフィルムは酸化チタンの平均粒子径が100nm以下であるから可視光線が透過し、透明であるから内容物や被着体表面の状態を確認する作業が容易にできる。

【0043】請求項2記載の表面保護フィルムは、ポリオレフィン系樹脂フィルムに含有されるヒンダードアミン系光安定剤と酸化チタンとが、請求項1のポリオレフィン系樹脂フィルムの場合と同様に作用し、該樹脂フィルム側から入射した紫外線を含む光線がこれに積層された粘着剤層又はポリオレフィン系フィルムに到達するのが阻止され、粘着剤層の劣化が防止される。又、ポリオレフィン系樹脂フィルムに含有される酸化チタンの平均粒子径が100nm以下であるから可視光線が透過し、透明であるから内容物や被着体表面の状態を確認する作業が容易にできる。

【0044】請求項3記載の表面保護フィルムでは、請求項2記載の粘着剤層として飽和型スチレン系熱可塑性エラストマーを主成分とする粘着剤が用いられているので、酸化チタンとヒンダードアミン系光安定剤を含有するポリオレフィン系樹脂フィルムにより入射した紫外線が遮られ、該樹脂フィルム及び粘着剤層の劣化が防止されて製品の強度が低下しない。又、被着体に糊残りせずに剥離でき、被着体を粘着剤で汚染することができない。更に透明性があるので、被着体の傷や汚れの確認作業を容易にできる。

【0045】

【実施例】以下に本発明の実施例と比較例を挙げて更に具体的に説明する。ポリオレフィン系樹脂として、低密度ポリエチレン（密度0.927g/cm³、メルトイントンデックス3.0）、又はポリプロピレン（ランダムコポリマー、密度0.90g/cm³、メルトイントンデックス8.0）のそれぞれを、酸化チタン（ティカ社製商品名：MT-500HD 平均粒径30nm、アルミニウムジルコニア処理）とともに2軸押出機で予備混練して酸化チタン含有量が10重量%のマスター バッチAを得た。

【0046】同様にしてヒンダードアミン系光安定剤（チバガイギー社製商品名：TINUVINT770）の含有量が10重量部であるマスター バッチBを得た。

【0047】酸化チタン及びヒンダードアミン系光安定剤が所定の濃度となるようにポリオレフィン系樹脂とマスター バッチA及びマスター バッチBとを定量混合機にて混合し、1軸押出機に投入して金型に供給した。2層の場合は2種2層用のフィード ブロックを用いて溶融状態で積層し、単層Tダイ金型へ供給した。3層の場合は2種3層用のフィード ブロックを用いて溶融状態で積層し、単層Tダイ金型へ供給した。両外層は同一の押出機から供給してフィード ブロック内で分岐させた。

【0048】（実施例1～4）上記のようにして表1に示す組成の積層フィルムを得た。

【0049】（比較例1）ヒンダードアミン系光安定剤と酸化チタンを使用しない以外は実施例と同様にして表1に示す組成の積層フィルムを得た。

【0050】（比較例2～5）ヒンダードアミン系光安

定剤を使用しない以外は実施例と同様にして表1に示す
組成の積層フィルムを得た。

【0051】

【表1】

		実 施 例				比 較 例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
		2層	2層	3層	3層	1層	2層	2層	3層	3層
外層 (樹脂オ レフィン 系)	低密度ポリエチレン	98.5	99	97	-	-	99	99.5	98	-
	ポリプロピレン	-	-	-	98	-	-	-	-	99
	酸化チタン	1	0.5	2	1	-	1	0.5	2	1
	ヒンダードアミン系添加剤	0.5	0.5	1	1	-	-	-	-	-
	※ 厚み	50	100	25	50	-	50	100	25	50
内層	※ 厚み	50	50	50	-	100	50	50	50	-
	ポリプロピレン	-	-	-	25	-	-	-	-	25
外層 (樹脂オ レフィン 系)	低密度ポリエチレン	-	-	97	-	-	-	-	98	-
	ポリプロピレン	-	-	-	98	-	-	-	-	99
	酸化チタン	-	-	2	1	-	-	-	2	1
	ヒンダードアミン系添加剤	-	-	1	1	-	-	-	-	-
	※ 厚み	-	-	25	50	-	-	-	25	50

単位：重量%（但し、※はμm）

【0052】性能評価

上記実施例及び比較例の各フィルムをJIS A 1415に準拠した方法で耐候性試験を行った後、JIS K 7127に準拠した方法で引張強度及び引張破断伸びを測定した。その結果を表4に示す。

(1) 耐候性試験条件

実施例1、2及び比較例2、3のフィルムは外層側から紫外線を照射した。

試験機 : サンシャインスーパー・ロングライフウェザロメーター

WE L-SUN-T C型 (スガ試験機社製) ブ

ラックパネル温度 : 63 ± 3°C

降雨サイクル : 120分中18分

照射時間 : 500時間

(2) 引張試験方法

試験片 : 3号型試験片

引張速度 : 100mm/分

【0053】(実施例5～8) 表2に示すヒンダードアミン系光安定剤を用い、実施例1～4で用いたものと同じ低密度ポリエチレン、酸化チタンを用いて実施例1～4と同様のマスター・バッチA及びBを作成し、酸化チタン及びヒンダードアミン系添加剤が所定の濃度となるようポリオレフィン系樹脂とマスター・バッチA及びマスター・バッチBとを定量混合機にて混合して混合樹脂とした。又、粘着剤層として表2に示すものを用いた。

【0054】上記混合樹脂と粘着剤層とをそれぞれ一軸押出機に投入し、2種2層用のフィードブロックを用いて溶融状態で積層し、単層Tダイ金型へ供給して表2に示す組成の表面保護フィルムを得た。

【0055】(比較例6～10) 実施例5～8と同様にして表2に示す組成の表面保護フィルムを得た。

【0056】

【表2】

		実施例				比較例				
		5	6	7	8	6	7	8	9	10
基材層 (重量%)	低密度ポリエチレン	98	99.1	-	-	98	99	98	98	-
	ポリプロピレン	-	-	98	96	-	-	-	-	99.3
	酸化チタン	1	0.7	1	0.7	-	1	1	1	0.7
	ヒンダードアミン系添加剤①	1	0.2	-	-	-	-	-	-	-
	②	-	-	1	3	-	-	-	-	-
	フェノール系添加剤③	-	-	-	-	-	-	1	-	-
粘着剤層 厚み(μm)	ベンゾトリアゾール系添加剤④	-	-	-	-	-	-	-	1	1
	厚み(μm)	50	75	50	75	50	50	50	50	50
	EVA(酢ビ10%)⑤	50	-	-	-	50	50	50	50	50
	EVA(酢ビ15%)⑥	-	15	-	-	-	-	-	-	-
厚み(μm)	S B S ⑦	-	-	10	-	-	-	-	-	-
	S I S ⑧	-	-	-	15	-	-	-	-	-

〔注〕①：チバガイギー社製 商品名「TINUVIN 770」
 ②：アデカアーガス社製 商品名「LA-63」
 ③：チバガイギー社製 商品名「IRGANOX 1010」
 ④：チバガイギー社製 商品名「TINUVIN 327」
 ⑤：東ソー社製 商品名「EVA 540」
 ⑥：東ソー社製 商品名「EVA 630F」
 ⑦：シェル化学社製 商品名「クレイトンD 1102」
 ⑧：シェル化学社製 商品名「クレイトンD 1107」

【0057】（実施例9～11）ポリオレフィン系樹脂として表3に示すものと、粘着剤層としてS I Sブロック共重合体の水素添加物（クラレ社製 商品名「セプトン2043」100重量部、粘着付与樹脂（トーネックス社製 商品名「エスコレッツ5300」）20重量部、P E I O 1重量部、フェノール系酸化防止剤（チバガイギー社製 商品名「イルガノックス1010」1重量部からなるものを用いた他は実施例5～8と同様にして混合樹脂と共に押出成形して表3に示す表面保護フィルムを得た。

【0058】（比較例11）酸化チタンとヒンダードアミン系光安定剤を使用しなかった以外は 実施例9と同様にして表3に示す組成の表面保護フィルムを得た。

【0059】（比較例12）ヒンダードアミン系光安定剤を使用しなかった以外は 実施例9と同様にして表3に示す組成の表面保護フィルムを得た。

【0060】（比較例13）ヒンダードアミン系光安定剤の代わりにフェノール系紫外線吸収剤を使用した以外は実施例9と同様にして表3に示す組成の表面保護フィルムを得た。

【0061】（比較例14）ヒンダードアミン系光安定剤の代わりにベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を使用した以外は実施例9と同様にして表3に示す組成の表面保護フィルムを得た。

【0062】

【表3】

		実施例			比較例			
		9	10	11	11	12	13	14
基 材 層 (重 量 %)	低密度ポリエチレン	98	98	99.1	98	99	98	98
	ポリプロピレン	-	-	-	-	-	-	-
	酸化チタン	1	1	0.7	-	1	1	1
	ヒンダーフラン系添加剤	1	1	0.2	-	-	-	-
	フェノール系添加剤	-	-	-	-	-	1	-
	ベンツリヤゾール系添加剤	-	-	-	-	-	-	1
厚み (μm)		50	50	75	50	50	50	50
粘 着 剤 層 (重 量 %)	S I S	①	100	-	-	100	100	100
	S B S	②	-	100	-	-	-	-
		③	-	-	100	-	-	-
		④	20	-	-	20	20	20
	粘着付与樹脂	⑤	-	40	-	-	-	-
		⑥	-	-	30	-	-	-
		P E I O	1	1	1	1	1	1
	酸化防止剤		1	1	1	1	1	1
	厚み (μm)		10	10	15	10	10	10

[注] ①: クラレ社製 商品名「セブトン2043」
 ②: 旭化成工業社製 商品名「タフティックH1052」
 ③: シエル化学社製 商品名「クレイトンG1657」
 ④: トーネックス社製 商品名「エスコレッツ5300」
 ⑤: 荒川化学工業社製 商品名「アルコンP100」
 ⑥: ヤスハラケミカル社製 商品名「クリアロンP125」

【0063】上記実施例5~11及び比較例6~14の表面保護フィルムについて、実施例1~4と同様にして耐候性試験を行った後、引張強度、引張破断伸びを測定した。尚、耐候性試験は粘着剤層と反対側のフィルム面

から紫外線を照射した。結果を表4に示す。

【0064】

【表4】

		照 射 前		500時間照射後	
		引張強度 (kgf/mm ²)	引張破断伸び (%)	引張強度 (kgf/mm ²)	引張破断伸び (%)
実 施 例	1	1.985	422.25	1.735	402.50
	2	2.025	563.55	1.985	530.25
	3	1.885	412.50	1.880	408.75
	4	2.555	582.65	2.230	555.85
	5	1.985	422.25	1.735	402.50
	6	2.125	563.55	1.985	530.25
	7	2.605	568.20	1.880	528.75
	8	2.555	582.65	2.230	555.85
	9	1.985	422.25	1.735	402.50
	10	1.975	412.55	1.985	403.25
	11	1.980	465.20	1.920	455.75
比 較 例	1	1.950	415.75	0.125	20.05
	2	1.965	572.75	0.085	17.35
	3	1.985	550.05	0.105	22.65
	4	1.915	423.15	0.100	30.00
	5	2.540	578.25	0.070	15.35
	6	1.950	415.75	0.125	20.05
	7	1.965	572.75	0.085	17.35
	8	1.985	550.05	0.105	22.65
	9	1.975	562.05	0.095	20.65
	10	1.915	423.15	0.100	30.00
	11	1.950	415.75	0.125	20.05
	12	1.965	417.75	0.085	17.35
	13	1.985	421.05	0.105	22.65
	14	1.965	411.05	0.095	20.65

【0065】表4から明らかなとおり、実施例1～11のものは紫外線照射前は引張強度及び引張破断強度が比較例のものと殆ど差はないが、照射後においていずれも比較例1～14のものに比べ、引張強度及び引張破断強度の低下は極く僅かであり、耐候性が非常にすぐれている。一方、比較例1～14のものはいずれも紫外線照射後の強度が非常に低下し、耐候性に劣っていることが判る。

【0066】更に、上記実施例5～11及び比較例6～14の表面保護フィルムを鉄板に貼り付け、紫外線を照射しないものと前記耐候性試験条件により紫外線を照射したものとを剥離テストした。その結果、実施例5～11のものは紫外線照射後においても接着力は殆ど上昇せず、鉄板に糊残りすることなく剥離できた。一方、比較例6～14のものは紫外線照射後において、実施例のものと比べて剥離力に大きな差はないものの糊残りが生ずる傾向にあり、特に比較例6と比較例11のものは接着力が強すぎて剥離することができなかった。

【0067】

【発明の効果】請求項1記載の本発明ポリオレフィン系樹脂フィルムは、紫外線による劣化が非常に少なく、すぐれた耐候性を有するものである。又、酸化チタンの粒子径が100nm以下であるため透明性を有するので、被着体の汚れや傷を容易に確認できる。

【0068】請求項2記載の表面保護フィルムは、ポリオレフィン系樹脂フィルム側から入射した紫外線を含む光線が、これに積層された粘着剤層又はポリオレフィン系フィルムに達するのが抑制されるので粘着剤層またはポリオレフィン系フィルムの劣化が防止され、すぐれた耐候性を有するものである。又、このポリオレフィン系樹脂フィルムに含有される酸化チタンの平均粒子径が100nm以下であるから可視光線が透過し、透明であるから内容物や被着体表面の状態を確認する作業が容易にできる。

【0069】又、請求項3記載の表面保護フィルムでは、請求項1記載のポリオレフィン系樹脂フィルムに、飽和型スチレン系熱可塑性エラストマーを主成分とする粘着剤層が積層されているので、該粘着剤層が紫外線に

より劣化せずに長期間強度を維持することができる。
又、被着体に糊残りせずに剥離でき、被着体を粘着剤で

汚染することがない。更に透明性が付与されるので、被
着体の傷や汚れの確認作業が容易にできる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 K 3/22				
5/17	K E V			
C O 9 J 7/02	J H U			
	J L F			

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298514

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.CI.

C09J 7/02
C09J123/02
C09J153/00
C09J153/02

(21)Application number : 09-111181

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 28.04.1997

(72)Inventor : ORI AICHIRO
KOGA HITOSHI
IWATA KAZUO
GONDA MASAHIRO

(54) SURFACE-PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface-protecting film hardly causing peal between an adhesive layer and a substrate layer, having a high initial adhesive strength, and small in the change with time of adhesive strength by laminating the adhesive layer consisting of a specific α -olefin copolymer and a specified block copolymer on one surface of a polyolefin-based substrate film.

SOLUTION: This surface-protective film having ≥ 350 g/25 mm initial adhesive strength when adhering the surface-protective film to a melamine-based or acrylic coating plate at 23° C is obtained by laminating an adhesive layer consisting of a copolymer of an α -olefin selected from among a 2-12C α -olefin (e.g. a copolymer of propylene, 1-butene and a 5-12C α -olefin) and a block copolymer of the general formulas A-B-A or A-B (A is a vinyl aromatic polymer block; B is an isoprene polymer block, etc.), (e.g. a styrene-ethylene-propylene-styrene block copolymer) on one surface of a polyolefin-based substrate film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-298514

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51)Int.Cl.
C 0 9 J 7/02
123/02
153/00
153/02

識別記号

F I
C 0 9 J 7/02
123/02
153/00
153/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-111181

(22)出願日 平成9年(1997)4月28日

(71)出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者 小里愛一郎
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者 古賀仁
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者 岩田一男
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 渡辺望穂(外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面保護フィルム

(57)【要約】

【課題】常温での初期粘着強度が高く、貼り付けた後の粘着強度の経時変化が少なく、自動車の塗装外板用の保護フィルムとして好適な表面保護フィルムの提供。

【解決手段】1層または複数の層からなるポリオレフィン系基材フィルムの片面に、炭素数2~12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも3種のα-オレフィンを成分とするα-オレフィン共重合体と、一般式A-B-AまたはA-B(Aはビニル芳香族重合体ブロックを示し、Bはイソブレン重合体ブロック、またはこれを水素添加してなるオレフィン重合体ブロックを示す)で示されるブロック共重合体とからなる粘着層を有する表面保護フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1層または複数の層からなるポリオレフィン系基材フィルムの片面に粘着層を有する表面保護フィルムであって、前記粘着層が炭素数2～12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも3種のα-オレフィンを成分とするα-オレフィン共重合体と、一般式A-B-AまたはA-B（Aはビニル芳香族重合体ブロックを示し、Bはイソブレン重合体ブロック、またはこれを水素添加してなるオレフィン重合体ブロックを示す）で表されるブロック共重合体とからなり、メラミン系またはアクリル系塗装板に対して23℃で粘着させたときの初期粘着力が350g/25mm以上である表面保護フィルム。

【請求項2】メラミン系またはポリエステル系塗装板に粘着後、85℃までの温度下で10日経過後の粘着強度が1200g/25mm以下である請求項1に記載の表面保護フィルム。

【請求項3】前記α-オレフィン共重合体が、プロピレン、1-ブテンおよび炭素数5～12のα-オレフィンからなるα-オレフィン共重合体である請求項1または2に記載の表面保護フィルム。

【請求項4】前記α-オレフィン共重合体が、プロピレン10～85モル%、1-ブテン3～60モル%、および炭素数5～12のα-オレフィン10～85モル%を含む共重合体である請求項3に記載の表面保護フィルム。

【請求項5】前記炭素数5～12のα-オレフィンが、4-メチル-1-ペンテンである請求項3または4に記載の表面保護フィルム。

【請求項6】前記ブロック共重合体が、一般式A-B-AまたはA-B（Aはスチレン重合体ブロックを示し、Bはイソブレン重合体ブロック、またはこれを水素添加してなるオレフィン重合体ブロックを示す）で表されるブロック共重合体である請求項1または2に記載の表面保護フィルム。

【請求項7】前記粘着層が、プロピレン、1-ブテンおよび炭素数5～12のα-オレフィンからなるα-オレフィン共重合体と、一般式A-B-AまたはA-B（Aはスチレン重合体ブロックを示し、Bはイソブレン重合体ブロック、またはこれを水素添加してなるオレフィン重合体ブロックを示す）で表されるブロック共重合体と、

(A) エチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体、

(B) エチレンとα-オレフィンのコオリゴマー、ならびに

(C) スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、またはその水素化物から選ばれる少なくとも1種の重合体とを含む層である請求項1～6のいずれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項8】前記ポリオレフィン系基材フィルムと粘着層が、溶融共押出によって同時に形成されたものである請求項1に記載の表面保護フィルム。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載の表面保護フィルムからなる自動車塗装外板用表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面保護フィルムに関し、特に、メラミン系またはポリエステル系塗装板に対する常温での初期粘着強度が高く、貼り付けた後での粘着強度の経時変化が少ない表面保護フィルム、および自動車塗装外板用表面保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等の金属板、およびそれらの塗装板、あるいはガラス板、合成樹脂板等の加工用素材の加工、運搬時、あるいは貯蔵期間中に、これらの素材の防錆、あるいは表面にゴミが付着したり、傷が付くのを防止することを目的として、その表面に表面保護フィルムが被着される。この表面保護フィルムは、素材の加工後、運搬後、あるいは貯蔵後の所定の時期に剥離される。

【0003】この表面保護フィルムは、被着体に粘着して容易に接着させることができ、被着体の加工時、運搬時、または貯蔵期間中には容易に剥離せず、その後剥離するときには、容易に剥離可能であることが要求される。そのため、表面保護フィルムには、被着体の被保護面に対する適度の粘着性、フィルム自体が被保護面に傷を付けない程度の柔軟性、耐食性、および機械油等の油分に対する抵抗性を有し、またこれらの性質が経時または温度によって変化しない、さらに被着体の加工に応じて、伸び特性、耐スクラッチ性、耐引き裂き性、切断・打抜き性等の機械的特性が適度であること、耐熱性を有すること、などの各種の特性が要求される。また、用途によっては、良好な外観、透明性および色調を有することが必要とされ、ゲル、フィッシュアイ等のフィルム欠陥がないことが要求される。さらに、この種の表面保護フィルムは、大量に消費され、かつ速やかに廃棄されるものであるため、安価に製造できるものであることも要求される。

【0004】従来、この種の表面保護フィルムとして、低密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、プロピレン等の重合体を主成分とする基材フィルムの片面に、アクリル系またはゴム系の粘着剤を塗布してなるもの、ポリエチレンと酢酸ビニル樹脂とを共押出してなる、ポリエチレンからなる基材層と、酢酸ビニル樹脂からなる自己粘着層とを有する2層構造の表面保護フィルムなどが知られている。

【0005】ところで、従来、自動車の塗装外板には、ワックスを塗布して、表面を保護することが行われていた。しかし、このワックスを除去する際には、有機溶剤

を使用しなければならず、地球環境の保護および作業環境を改善する上で、問題があった。そこで、近年、自動車の塗装外板にも、保管、搬送等の間、表面にゴミが付着したり、傷が付くのを防止して保護し、必要な場合には、有機溶剤等を使用せずに除去することができるようするために、表面保護フィルムが使用されるようになった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、自動車の塗装外板に用いられている保護フィルムは、粘着剤を塗布したものであり、フィルムの加熱成形、粘着剤溶液の塗布および乾燥等の多くの工程を経て製造されるため、高いコストを要するものであった。一方、共押出しにより製造されるフィルムは、安価ではあるが、自動車用に使用するためには初期粘着強度が不十分なものであり、経時変化によって剥離強度が大幅に上昇するという問題を有するものであった。

【0007】そこで本発明の目的は、各種被着体、特に自動車の塗装外板に貼り付けて、粘着層が基材層と剥離を起こさず、また初期粘着強度が高く、しかも貼り付けた後での粘着強度（剥離強度）の経時変化が小さく、しかも安価に製造することができる表面保護フィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するためには、本発明は、1層または複数の層からなるポリオレフィン系基材フィルムの片面に粘着層を有する表面保護フィルムであって、前記粘着層が炭素数2～12のα-オレフィンから選ばれる少なくとも3種のα-オレフィンを成分とするα-オレフィン共重合体と、一般式A-B-AまたはA-B（Aはビニル芳香族重合体ブロックを示し、Bはイソブレン重合体ブロック、またはこれを水素添加してなるオレフィン重合体ブロックを示す）で表されるブロック共重合体とからなり、メラミン系またはアクリル系塗装板に対して23℃で粘着させたときの初期粘着力が350g/25mm以上である表面保護フィルムを提供するものである。

【0009】また、本発明は、この表面保護フィルムからなる自動車塗装外板用表面保護フィルムを提供するものである。

【0010】

以下、本発明の表面保護フィルム（以下、「本発明のフィルム」と言う）、および自動車塗装外板用表面保護フィルムについて詳細に説明する。

【0011】本発明のフィルムは、ポリオレフィン系基材フィルムと、該基材フィルムの片面に積層された粘着層とを有するものである。

【0012】本発明のフィルムのポリオレフィン系基材フィルムは、1層または複数の層からなるものである。このポリオレフィン系基材フィルムの構成成分としては、例えば、α-オレフィン、およびその変性物、また

はα-オレフィンと、ステレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリレート等の各種ビニル化合物との共重合体等が挙げられる。特に、基材層が2層以上の複数層から構成される場合には、各々の隣合う層は、その構成成分が、溶融共押出しによって相互に強固な接着を形成できるものであれば、いずれのものからなる層でもよい。また、2層以上の層構成とする場合には、各々の層に表面保護フィルムとして要求される各種の特性を分担して受け持たせるように構成することができる。例えば、中間層には加工時の伸び特性や、引き裂き耐性を付与し、また、耐候安定剤を添加して耐候性を付与し、最外層には表面疵の耐性や、巻き上げた保護フィルムが簡単に巻戻せるように粘着層との剥離性を付与する、などの役割を分担して受け持たせることができる点で、ポリオレフィン系基材フィルムは、特に2層以上で構成するのが好ましい。

【0013】また、本発明のフィルムのポリオレフィン系基材フィルムが2層以上の層から構成される場合、粘着層に接する層が炭素数2～12のα-オレフィンを含む重合体を主材とする層であると、好ましい。ポリオレフィン系基材フィルムにおける粘着層に接する層の構成成分は、炭素数2～12のα-オレフィンを含む重合体を主材とし、粘着層と強固な接着を形成できるものであれば、特に制限されない。炭素数2～12のα-オレフィンを含む重合体は、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン等のα-オレフィンの単独重合体または共重合体であり、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の単独重合体またはそれらのα-オレフィン系共重合体等を主成分とするものである。前記粘着層に接する層は、これらのα-オレフィンを含む重合体を、その1種単独または2種以上の組合せを主材として含んでいてもよい。また、この粘着層に接する層は、前記α-オレフィンを含む重合体以外に、副成分として、ブリードアウトして粘着層への影響を与えるものでなければ、炭化水素以外の含酸素基などの官能基を高分子内に含む樹脂を含んでいてもよい。前記粘着層に接する層における前記α-オレフィンを含む重合体の含有量は、通常、50～100重量%程度であり、好ましくは70～100重量%程度である。

【0014】本発明のフィルムにおいて、ポリオレフィン系基材フィルムの最外層が、前記α-オレフィンを含む重合体を主材とする層であると、好ましい。ポリオレフィン系基材フィルムの最外層における前記α-オレフィンを含む重合体の含有量は、通常、50～100重量%程度であり、好ましくは70～100重量%程度である。また、ポリオレフィン系基材フィルムの最外層が、前記α-オレフィンを含む重合体とともに、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂を含む混合物を主材とする層であると、巻き戻し時のブロッキング力が低いフィルムを得ることができる点で、さらに好ましい。

【0015】このエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂は、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の分子鎖の側鎖に、Zn、Naイオン等の金属イオンを有するイオン性高分子からなる樹脂であり、通称、アイオノマーと呼ばれる高分子からなる樹脂である。このエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂の具体例として、三井・デュポンポリケミカル社から商品名：ハイミランで市販されているもの等が挙げられる。

【0016】本発明のフィルムにおいて、ポリオレフィン系基材フィルムの最外層が、 α -オレフィンを含む重合体とともに、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂を含む混合物を主材とする層である場合、(α -オレフィンを含む重合体)／(エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂)の含有割合は、通常、重量比で95／5～5／95の割合であり、好ましくは90／10～50／50の割合である。また、ポリオレフィン系基材フィルムの最外層における両者の混合物の含有量は、通常、50～100重量%程度であり、好ましくは70～100重量%程度である。

【0017】また、このポリオレフィン系基材フィルムは、この種の表面保護フィルムの基材フィルムに一般に用いられる各種添加剤を含有していてもよい。例えば、各種の充填剤、剥離処理剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、滑剤等を含有していてもよい。

【0018】本発明のフィルムにおいて、ポリオレフィン系基材フィルムの厚さは、通常、10～200μm程度であり、疵付性、貼り付け作業性および価格の点で、好ましくは30～150μm程度である。

【0019】本発明のフィルムの粘着層は、前記ポリオレフィン系基材フィルムの片面に積層され、 α -オレフィン共重合体と、一般式A-B-AまたはA-B(Aはビニル芳香族重合体ブロックを示し、Bはイソブレン重合体ブロック、またはこれらを水素添加してなるオレフィン重合体ブロックを示す)で示されるブロック共重合体とからなる層である。

【0020】粘着層を構成する α -オレフィン共重合体は、炭素数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも3種の α -オレフィンを主成分とする共重合体である。炭素数2～12の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等が挙げられる。これらの α -オレフィンからなる共重合体の粘着層中に占める含有割合は、通常、10重量%以上、好ましくは20～80重量%である。

【0021】これらの α -オレフィンの組み合わせからなる α -オレフィン共重合体の中でも、プロピレン、1-

-ブテンおよび炭素数5～12の α -オレフィンの3成分からなる共重合体を用いる粘着層が好ましい。含有割合は、プロピレン10～85モル%、1-ブテン3～60モル%および炭素数5～12の α -オレフィン10～85モル%の組成を有する共重合体を用いる粘着層は、常温付近での粘着特性に優れる点で、好ましく、さらに、プロピレン15～70モル%、1-ブテン5～50モル%および α -オレフィン15～70モル%の割合で含む共重合体を用いる粘着層が好ましい。特に、 α -オレフィンとして4-メチル-1-ペンテンを用いる共重合体が好ましい。

【0022】また、粘着層のもう1つの主要構成成分であるブロック共重合体は、一般式(a-1)または(a-2)：

A-B-A (a-1)

A-B (a-2)

で表される構造を有するものである。式(a-1)および(a-2)において、Aはビニル芳香族重合体ブロックを示し、Bはイソブレン重合体ブロック、またはこれらを水素添加してなるオレフィン重合体ブロックを示す。

【0023】ビニル芳香族重合体ブロックAは、ビニル芳香族化合物に由来する繰り返し構造単位が1個または複数の繰り返し構造単位が連続して結合してなるブロック構造を有するものである。ビニル芳香族化合物としては、スチレン、ビニルスチレン、ビニルキシレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。本発明において、ビニル芳香族重合体ブロックは、1種のビニル芳香族化合物からなる繰り返し構造単位でもよいし、複数種のビニル芳香族化合物が結合してなる繰り返し構造単位であってもよい。

【0024】イソブレン系重合体ブロックは、イソブレンに由来する繰り返し構造単位が1個または複数個連続して結合してなるブロック構造を有するものである。

【0025】さらに、水素添加してなるオレフィン重合体ブロックは、ジエン成分の60%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上が水素添加されたものが望ましい。

【0026】本発明のフィルムにおいて、粘着層は、前記(a-1)および(a-2)で表されるブロック共重合体から選ばれる1種または2種以上のものを含んでいてもよい。

【0027】このブロック共重合体の具体例として、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)またはその水素添加物である、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、高ビニル型SIS(1,2構造のイソブレン重合体を60%以上含有するもの)またはその水素添加物である高ビニル型SEPSなどが挙げられる。これらの中でも、SEPSが、光および熱による反応が抑制され、

安定性に優れる点で、好ましい。

【0028】これらのブロック共重合体におけるスチレン重合体の含有割合は、通常、5～50重量%であり、好ましくは10～30重量%である。

【0029】前記SEPSの代表例として、(株)クラレから商品名：セプトン、ハイブラーで市販されているもの等が挙げられる。

【0030】本発明のフィルムの粘着層の成分であるブロック共重合体として、前記SEPSを用いる場合、このSEPSの粘着層に占める含有割合は、通常、1～50重量%、好ましくは5～45重量%である。ただし、ブロック共重合体として、前記SEPSと、SISとを同時に用いる場合には、SEPSとSISの合計量が粘着層に占める含有割合が、50重量%以下であるのが好ましい。

【0031】また、本発明のフィルムの粘着層として、プロピレン、1-ブテンおよび炭素数5～12のα-オレフィンからなるα-オレフィン共重合体と、一般式A-B-AまたはA-B (Aはスチレン重合体ブロックを示し、Bはイソブレン重合体ブロック、またはこれを水素添加してなるオレフィン重合体ブロックを示す)で表されるブロック共重合体と、(A)エチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体、(B)エチレンとα-オレフィンのコオリゴマー、ならびに(C)スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、またはその水素添加物(SEBS)から選ばれる少なくとも1種の重合体との組合せから構成されるものが、塗装板に対して優れた粘着性を示すため、好ましい。

【0032】前記の(A)エチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体の具体例として、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体等が挙げられる。この(A)共重合体の具体例として、三井石油化学工業(株)から商品名：タフマーA、タフマーP、タフマーXR、タフマース等で市販されているものなどが挙げられる。

【0033】本発明のフィルムの粘着層の構成成分として、前記(A)共重合体を用いる場合、この(A)共重合体の粘着層に占める含有割合は、通常、5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。

【0034】また、前記の(B)エチレンとα-オレフィンのコオリゴマーは、エチレンとα-オレフィンとの低分子量共重合体であって、常温で液体状のものである。α-オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数3～20のα-オレフィンが挙げられる。これらの中でも、炭素数3～14のα-オレフィ

ンが好ましい。

【0035】このエチレンとα-オレフィンのコオリゴマーの具体例として、三井石油化学工業(株)から商品名：ルーカントで市販されているもの等が挙げられる。

【0036】この(B)コオリゴマーは、通常、数平均分子量が100～10000の範囲のものであり、好ましくは数平均分子量が200～5000の範囲のものである。

【0037】また、前記(C)スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、またはその水素添加物(SEBS)は、スチレンに由来する重合体ブロックと、ブタジエンに由来する重合体ブロックとからなるブロック共重合体であり、水素添加物は、ブタジエン重合体ブロックが水素添加されてなるものである。代表例としては、シェル化学社から商品名：クレイトンGで市販されているもの等が挙げられる。

【0038】本発明のフィルムの粘着層の構成成分として、前記(B)コオリゴマーを用いる場合、この(B)コオリゴマーの粘着層に占める含有割合は、通常、0～20重量%、好ましくは0～10重量%である。また、(A)および(B)を用いる場合、必須の構成成分であるα-オレフィン共重合体と、これらを含めたα-オレフィン共重合体全体の粘着層に占める含有割合は、50重量%以上、好ましくは55重量%以上である。

【0039】本発明のフィルムにおいて、粘着層の構成成分として、前記のα-オレフィン共重合体と、(A)、(B)および(C)から選ばれる少なくとも1種との組み合わせからなる混合樹脂を用いると、ガラス転移温度が低下し、初期粘着強度を適正な範囲に調整するとともに、低温粘着特性を改善できる点で有利である。

【0040】本発明のフィルムの粘着層は、前記α-オレフィン共重合体、ブロック共重合体以外に、さらに各種の副成分を含んでいてもよい。例えば、α-オレフィンと各種ビニル系化合物との共重合体、それらのグラフト変成物等の樹脂、等に代表される熱可塑性エラストマー、液状ブチルゴム等の可塑剤、ポリテルペン等のタッキファイヤーなどを含んでいてもよい。本発明において、これらの副成分は、接着性の官能基、不飽和結合を有するものは、貼り付けた後での粘着強度の経時変化(加温、加压、湿度、紫外線、等)を悪化させないように、その種類、配合量等を調整することが好ましい。

【0041】本発明のフィルムの粘着層は、この種の粘着層の素材に一般的に配合される各種添加剤を含有していてもよい。例えば、各種の充填剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、滑剤等を含有していてよい。

【0042】さらにまた、本発明の表面保護フィルムは、メラミン系またはポリエステル系塗装板に対する23℃での初期粘着強度が350g/25mm以上のもの

であり、また、85°Cまでの温度下で10日経過後の粘着強度が1200g/25mm以下であり、好ましくは1100g/25mm以下であるものである。そのため、本発明の表面保護フィルムは、85°Cの加温を10日間受けた後でも、フィルム切れおよび糊残りを生じず、剥離が可能なものである。

【0043】本発明のフィルムにおいて、粘着層の厚さは、通常、1~100μm程度であり、共押出によって本発明のフィルムを製造する場合に、フィルム層構成の制御のし易さ、また、十分な機械的強度を有する表面保護フィルムを得ることができる点で、好ましくは3~50μm程度である。

【0044】本発明のフィルムの全体の厚さは、通常、10~300μm程度であり、好ましくは30~200μm程度である。

【0045】本発明のフィルムの製造は、前記基材層と粘着層を有する構造の積層フィルムを製造できる方法であれば、いずれの方法にしたがって行なってもよいが、特に、基材層（表面層、中間層）および粘着層を構成する素材を、それぞれ溶融加熱して共押し出し成形し、所定の厚さを有する積層フィルムを製造する方法が、高効率でしかも安価に本発明のフィルムを製造できる点で、好ましい。また、基材層に粘着層を溶融押出ラミネートする等の方法にしたがって行うこともできる。

【0046】本発明のフィルムは、特に、自動車塗装外板用の保護フィルムとして用いた場合、十分な粘着力で接着し、また、剥離するときには、容易に完全に剥離することができるため、自動車塗装外板用表面保護フィルムとして好適である。

【0047】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

【0048】（実施例1）下記の成形条件にしたがって、共押し出しT-ダイフィルム成形法によって、高密度ポリエチレン（MFR：1.1g/10分（190°C、2.16kg、以下同じ）、密度：0.95g/cm³）60重量部と低密度ポリエチレン（MFR：9.5g/10分、密度：0.92g/cm³）40重量部とからなる表面基材層（厚さ：5μm）、直鎖状低密度ポリエチレン（MFR：2.1g/10分、密度：0.94g/cm³）70重量部と、低密度ポリエチレン

（MFR：9.5g/10分、密度：0.92g/cm³）30重量部とからなる中間基材層（厚さ：30μm）、ならびにα-オレフィン共重合体（プロピレン50モル%、1-ブテン20モル%および4-メチル-1-ペンテン30モル%からなる共重合体）30重量部、エチレン・α-オレフィン共重合体（三井石油化学工業（株）製、タフマーP0280）25重量部、エチレンとα-オレフィンのコオリゴマー（三井石油化学工業（株）製、ルーカントHC-20）5重量部、SEPS（（株）クラレ製、セプトン2063）20重量部、高ビニル型SEPS（（株）クラレ製、ハイブラーHVS-3）10重量部、およびSIS（日本合成ゴム（株）製、SIS5000）10重量部からなる粘着層（厚さ：20μm）を有する3層構造の表面保護フィルム（厚さ：55μm）を、成形した。

成形条件

溶融温度：表面基材層樹脂：230°C

中間基材層樹脂：230°C

粘着層樹脂：200°C

共押出温度：230°C

【0049】得られた表面保護フィルムの初期粘着強度（30分後）および粘着強度の経時変化について、下記の方法にしたがって測定した。結果を表4に示す。

【0050】粘着強度の測定

被着体としてポリカラー社製カラー塗装板（HAM-O3）を用い、JISZ0237 1991に準拠した180度引きはがし法によって測定される剥離強度を粘着強度の指標とした。

【0051】加温経時変化の測定

初期粘着特性の測定と同様にして、85°Cに加温したオーブン中に放置し、240時間保持した後に取り出し、2~5時間内に180度引きはがし法によって測定される剥離強度を粘着強度の指標とした。

【0052】（実施例2～10）粘着層を表1に示す組成のものとした以外は、実施例1と同様にして表面保護フィルムを製造し、その初期粘着強度および粘着強度の経時変化について、上記の方法にしたがって測定した。結果を表4に示す。

【0053】

【表1】

表 1

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
α -オレフィン共重合体	30	30	30	30	30	30	30	30	30
エチレン- α -オレフィン共重合体	25	30	30	25	30	25	25	30	-
プロピレン- α -オレフィン共重合体*1	-	-	-	-	-	-	-	-	25
SEBS*2	20	20	10	20	20	-	-	-	-
SEPS	-	10	20	-	10	20	10	30	20
高ビニル型SIS*3	10	10	10	10	-	10	-	-	-
高ビニル型SEPS	-	-	-	-	10	-	20	10	-
SIS	10	-	-	10	-	10	10	-	10
エチレン- α -オレフィンコオリゴマー	5	-	-	5	-	5	5	-	5

*注 *1:三井石油化学工業(株)製、タフマー-S4030

*2:シェル化学社製、クレイトンG1657

*3:(株)クラレ製、ハイブラーVS-1

【0054】(実施例11)下記成形条件にしたがって、共押し出しTーダイフィルム成形法により、高密度ポリエチレン(密度:0.95 g/cm³)60重量部と低密度ポリエチレン(密度:0.92 g/cm³)40重量部とからなる表面基材層(厚さ:5 μm)、プロピレンのホモ重合体(MFR:6.0 g/10分(230°C、2.16 kg))75重量部と、酸化チタンを60%含有するマスター・バッチ(東京インキ社製、商品名:PEX186004White)25重量部とからなる中間基材層(厚さ:30 μm)、ならびに α -オレフィン共重合体(プロピレン50モル%、1-ブテン20モル%および4-メチル-1-ペンテン30モル%からなる共重合体)30重量部、エチレン- α -オレフィン共重合体(三井石油化学工業(株)製、タフマーP0280G)25重量部、エチレンと α -オレフィンのコオリゴマー(三井石油化学工業(株)製、ルーカントHC-20)5重量部、SEPS((株)クラレ製、セプトン2063)30重量部、およびSIS(日本合成ゴム

(株)製、SIS5000)10重量部からなる粘着層(厚さ:20 μm)を有する3層構造の表面保護フィルム(厚さ:55 μm)を成形した。得られた表面保護フィルムの初期粘着強度および粘着強度の経時変化を、実施例1と同様に測定した。結果を表4に示す。

成形条件

溶融温度:表面基材層樹脂:230°C

中間基材層樹脂:240°C

粘着層樹脂:200°C、

共押出温度:230°C

【0055】(実施例12~18)粘着層を表2に示す組成のものとした以外は、実施例11と同様にして表面保護フィルムを製造し、その初期粘着強度および粘着強度の経時変化について、実施例と同様の方法にしたがって測定した。結果を表4に示す。

【0056】

【表2】

表 2

	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
α -オレフィン共重合体	30	30	35	40	30	30	30
エチレン- α -オレフィン共重合体	25	20	15	10	25	25	25
SEBS*1	-	-	-	-	-	15	30
SEPS	20	25	25	25	15	15	-
高ビニル型SEPS*2	10	10	10	10	15	-	-
SIS	10	10	10	10	10	10	10
エチレン- α -オレフィンコオリゴマー	5	5	5	5	5	5	5

注 *1: シェル化学社製、クレイトンG1657

*2: (株) クラレ製、ハイブラーHVS-3

【0057】(実施例19~23) 高密度ポリエチレン(MFR: 6.0 g/10分(190°C, 2.16 kg)、密度: 0.968 g/cm³) 15重量部、低密度ポリエチレン(MFR: 4.5 g/10分(190°C, 2.16 kg)、密度: 0.92 g/cm³) 35重量部、および酸化チタンを60%含有するマスター パッチ(東京インキ社製、PEX196089) 50重量部からなる表面層(厚さ: 10 μm)、プロピレンのホモ重合体(MFR: 6.0 g/10分(230°C, 2.16 kg)) 10重量部、エチレン- α -オレフィン共重合体(三井石油化学工業(株)製、商品名: タフマー

A4085) 10重量部、およびエチレン-酢酸ビニル共重合体(三井デュポンポリケミカル社製、エバフレックスP1407) 10重量部からなる中間層(厚さ: 30 μm)、ならびに表3に示す組成の粘着層を、実施例11と同様にして表面保護フィルムを製造した。得られた表面保護フィルムについて、初期粘着強度および粘着強度の経時変化について、実施例1と同様の方法にしたがって測定した。結果を表4に示す。

【0058】

【表3】

表 3

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
α -オレフィン共重合体	30	30	30	40	40
エチレン- α -オレフィン共重合体	20	-	-	-	-
プロピレン- α -オレフィン共重合体*1	-	25	25	15	20
SEPS*2	30	30	30	30	25
SEPS*3	-	-	10	10	10
SIS	10	10	-	-	-
エチレン- α -オレフィンコオリゴマー	5	5	5	5	5
エチレンアクリル酸エステル共重合体	5	-	-	-	-

*注 *1: 三井石油化学工業(株)製、タフマーS4020

*2: (株) クラレ製、セブトン2063

*3: (株) クラレ製、セブトン4033

*4: 三井デュポンポリケミカル社製、ニュクレルAN4213C

【0059】(比較例2) 粘着層を、 α -オレフィン共重合体(プロピレン50モル%、1-ブテン20モル%

および4-メチル-1-ペンテン30モル%からなる共重合体) 55重量部と、SEBS(シェル化学社製、ク

レイトンG1657) 45重量部とからなる層とした以外は、実施例1と同様にして表面保護フィルムを製造し、その初期粘着強度および粘着強度の経時変化について、実施例1と同様の方法にしたがって測定した。結果

表 4

を表4に示す。

【0060】

【表4】

実施例	粘着強度(g/25mm)		
	室温		85℃, 10日後
	初期(30分後)	10日後	
1	540	840	900
2	360	580	660
3	500	700	650
4	640	880	730
5	480	630	750
6	490	540	490
7	650	810	900
8	590	860	930
9	580	850	750
10	500	780	900
11	800	1090	760
12	750	1030	880
13	780	1060	940
14	790	1130	950
15	700	1000	900
16	730	1040	890
17	640	860	700
18	400	600	550
19	510	750	1130
20	470	630	590
21	400	590	350
22	470	590	430
23	400	580	350
比較例	170	280	290

【0061】

【発明の効果】本発明の表面保護フィルムは、塗装板、特に、自動車の塗装外板に貼り付けた際に、初期粘着強度が高く、しかも貼り付けた後での粘着強度（剥離強度）の経時変化が小さく、さらに糊残りを起こすことなく剥離することができ、しかも安価に製造することができるものである。また、本発明の表面保護フィルムは、

アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等の金属板、およびそれらの塗装板に対して、貼り付けたものが種々の加工に耐えることができ、これらの金属板およびその塗装板の表面保護材としても好適である。さらに、高い粘着力を利用して、化粧合板、ガラス板、合成樹脂板等の広範囲の用途にも良好に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 権田正広

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080336

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

C09J 7/02
B29D 7/01
B32B 27/00
C09J153/00
// B29K 25:00

(21)Application number : 10-253613

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 08.09.1998

(72)Inventor : SUZUKI TOSHIKATA
YADA HIROSHI
OKUMURA KAZUTO

(54) SURFACE PROTECTION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface protection film which is able to satisfactorily protect an adherend having a projection while keeping good adhesion therewith and has an adequate anchoring force against an intermediate layer made of an acrylic resin.

SOLUTION: This surface protection film comprises a support made of a polyethylene film or the like, and a self-adhesive layer which is formed on one side of the support and is made of a block copolymer composition, which comprises a triblock copolymer including one intermediate polymer block derived from a conjugated diene compound such as isoprene or the like and two terminal polymer blocks derived from a vinyl aromatic compound such as styrene or the like in such a way that the content of the vinyl aromatic compound is not less than 14% in terms of styrene and the content of the triblock copolymer is not less than 40%, and to which an additive such as a tackifier or the like is added, if necessary.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80336

(P2000-80336A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl.
C 09 J 7/02
B 29 D 7/01
B 32 B 27/00
C 09 J 153/00
// B 29 K 25:00

識別記号

F I
C 09 J 7/02
B 29 D 7/01
B 32 B 27/00
C 09 J 153/00

テマコード(参考)
Z 4 F 1 0 0
4 F 2 1 3
M 4 J 0 0 4
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願平10-253613

(22) 出願日 平成10年9月8日 (1998.9.8)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 鈴木 俊隆

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 矢田 寛

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 100104307

弁理士 志村 尚司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面保護フィルム

(57) 【要約】

【目的】 突起状物を有する被着体を十分に保護し、なおかつ良好な接着性を保ちつつ、アクリル系樹脂からなる中間層との間の中間層との間に十分な投錨力を持った表面保護フィルムを提供する。

【構成】 ポリエチレンフィルムなどからなる支持体の片面に、イソブレン等の共役ジエン化合物より誘導された1個の中間重合体ブロックとステレン等のビニル芳香族化合物から誘導された2個の末端重合体ブロックとかなるトリブロック共重合体を含有し、前記ビニル芳香族化合物の含有率がステレン換算で14%以上、前記トリブロック共重合体の含有率が40%以上であるブロック共重合体組成物に、粘着付与剤等の添加剤を必要に応じて添加して粘着剤層を形成し、本発明に係る表面保護フィルムを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の片面に粘着剤層が積層された表面保護フィルムにおいて、

前記粘着剤層は、共役ジエン化合物より誘導された1個の中間重合体ブロックとビニル芳香族化合物から誘導された2個の末端重合体ブロックとからなるトリブロック共重合体を含有し、前記ビニル芳香族化合物の含有率がステレン換算で14%以上、前記トリブロック共重合体の含有率が40%以上であるブロック共重合体組成物が配合されたことを特徴とする表面保護フィルム。

【請求項2】 前記ビニル芳香族化合物は、ステレンであることを特徴とする請求項1記載の表面保護フィルム。

【請求項3】 前記粘着剤層は、前記ブロック共重合体組成物100重量部に対し、他の粘着剤層成分0~10重量部が配合されたことを特徴とする請求項1又は2記載の表面保護フィルム。

【請求項4】 前記粘着剤層の厚さは、10μm以上であることを特徴とする請求項1、2又3記載の表面保護フィルム。

【請求項5】 前記粘着剤層は、支持体の片面に設けられた帯電防止層に積層されたことを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の表面保護フィルム。

【請求項6】 前記帯電防止層は、帯電防止効果を有するアクリル樹脂層であることを特徴とする請求項5記載の表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は表面保護フィルムに関する。具体的には、プリズムシート等の突起状物を有する被着体の表面保護に適した表面保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、被着体の表面保護にはシート状支持体に粘着剤層が積層された表面保護フィルムが用いられている。このうち、プリズムシート等表面に突起状物を有する被着体用の表面保護フィルムでは、経時変化に伴う接着力の上昇が大きいため、アクリル系粘着剤は使用されず、天然ゴム系粘着剤が主として用いられていた。

【0003】また、天然ゴム系粘着剤を用いた場合でも、粘着剤層が厚い、例えば10μm以上になれば、アクリル系粘着剤を用いた場合と同様に、接着力が経時に上昇してしまい、剥離した後にいわゆる糊残りを生じる恐れがあった。このため、天然ゴム系粘着剤を用いた場合でも、粘着剤層の厚さは概ね5μm以下となるように、粘着剤層は非常に薄く作製されるのが一般的であった。

【0004】しかしながら、このように薄い粘着剤層の表面保護フィルムを用いた場合には、被着体の突起状物

を十分に保護できず、突起状物の先端を破損する恐れがあった。特に、プリズムシートでは、プリズム部分の断面は略三角形状をしており、その頂角部分が非常に変形しやすい。このため、従来の薄い粘着剤層では、当該頂角部分を十分に保護できず、フィルムを貼付していたとしてもプリズムシートが変形し、品質の劣化を招いていた。

【0005】一方、この問題を解決するため十分に厚い粘着剤層にて保護した場合、粘着剤層に突起状物が喰い込み、天然ゴム系粘着剤を用いても経時的に接着力が上昇してしまうという問題があった。

【0006】さらに、天然ゴム系粘着剤を用いた表面保護フィルムは、剥離時に静電気を発生しやすいという問題もあった。特にアクリル系樹脂を用いた被着体から剥離する際には、多量の静電気を発生し、アクリル系樹脂から作製されたプリズムシートに貼付した場合には、剥離した後にプリズム形成面に多量のほこり等が付着して、適正な品質を保持できない恐れもあった。

【0007】この問題は、液晶ディスプレイ(LCD)装置等の静電気を嫌う分野でも重要なものとなっており、各種の帯電防止方法が検討されている。その一つとして、帯電防止効果を有するアクリル系樹脂からなる中間層を形成することが考えられているが、粘着剤層が天然ゴム系の場合には、当該天然ゴム系の粘着剤層と前記中間層との間の投錨力が十分に得られず、層間剥離を生じる。この結果、剥離後の被着体表面に多量の粘着剤が残り、表面保護フィルムとして良好な性能を発揮することができない恐れもあった。

【0008】このように、従来の表面保護フィルムにあっては、突起状物を有する被着体に対して十分な保護機能と接着特性の双方を同時に満足することができず、しかも、例えば上記プリズムシート等のアクリル樹脂から作製された被着体に用いた場合には、剥離時に発生する静電気を十分に抑えることができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、突起状物を有する被着体を十分に保護する共に、なおかつ接着力を上昇させずに良好な接着力を保ち、しかも帯電防止効果の大きな表面保護フィルムを提供することにある。

【0010】本発明者らは上記問題を解決すべく鋭意努力した結果、極性の大きなブロック共重合体、すなわちスチレンブロックの含有量の大きなブロック共重合体組成物を粘着剤層に用いることにより、粘着剤層の厚みを増した場合にも接着力が大きくならないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る表面保護フィルムは、支持体の片面に粘着剤層が積層された表面保護フィルムにおいて、前記粘着剤層は、共役ジエン化合

物より誘導された1個の中間重合体ブロックとビニル芳香族化合物から誘導された2個の末端重合体ブロックとからなるトリブロック共重合体を含有し、前記ビニル芳香族化合物の含有率がスチレン換算で14%以上で、トリブロック共重合体の含有率が40%以上であるブロック共重合体組成物が配合されたことを特徴としている。

【0012】本発明において用いられる支持体は、表面保護フィルムの支持体として一般的に用いられるシート状物であれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体などのポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなオレフィン極性モノマー共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアクリレートなどのポリエステル、ナイロン6、ナイロン6,6、部分芳香族ポリアミドなどのポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどの合成樹脂あるいは紙や綿などの天然物から作製される。これらの合成樹脂や天然物から作製される支持体は、単層状、積層状のいずれでも差し支えなく、これらの合成樹脂のブレンド物であっても差し支えない。

【0013】支持体の厚さとしても特に限定されるものではないが、一般には10~300μmの厚さのものが用いられ、柔軟性等の観点から20~100μmの厚さのものが好適に用いられる。

【0014】本発明に係る表面保護フィルムの粘着剤層には、共役ジエン化合物より誘導された1個の中間重合体ブロックとビニル芳香族化合物より誘導された2個の末端重合体ブロックとからなるトリブロック共重合体を含有し、ビニル芳香族化合物の含有率がスチレン換算で14%以上で、トリブロック共重合体の含有率が40%以上であるブロック共重合体組成物が用いられる。

【0015】本発明において意味するブロック共重合体組成物は、一般にブロック共重合体と称して入手されるものであって、ブタジエンやイソブレン等の共役ジエン化合物より誘導された1個の中間重合体ブロックとビニル芳香族化合物から誘導された2個の末端重合体ブロックとからなるトリブロック共重合体を含有するものである。

【0016】また、当該ブロック共重合体組成物には、前記トリブロック共重合体の他に、トリブロック共重合体の副生物として、共役ジエン化合物より誘導された1個の重合体ブロックとビニル芳香族化合物より誘導された1個の重合体ブロックとが結合したジブロック共重合体や、共役ジエン化合物又はビニル芳香族化合物のホモ重合体が含有される。

【0017】本発明において、ビニル芳香族化合物とはスチレンを代表とする各種重合可能な二重結合基を有す

る芳香族化合物を意味し、ビニル芳香族化合物としてスチレンを用いたいわゆるスチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体(SIS)やスチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)などのスチレンブロック共重合体が、入手容易な観点から好適に用いられる。また、接着性を考慮して、適宜エポキシ基やカルボニル基、カルボキシル基などの極性を有する各種官能基がスチレン基に導入されたブロック共重合体(混合物)を用いることができる。

【0018】また、当該ブロック共重合体組成物の中でも、ビニル芳香族化合物をスチレン換算にてブロック共重合体組成物中14%以上、好ましくは20~40%含有し、かつ、トリブロック共重合体を40%以上、好ましくは50~100%含有するものを用いるのが好ましい。

【0019】ここにおいて、ビニル芳香族化合物の含有量については、用いるブロック共重合体組成物を熱プレスしてシート状のサンプルとし、当該サンプルについてアッベ屈折率計により屈折率を測定し、NMR(核磁共振スペクトル法)によりスチレン含有量が測定された標準試料の屈折率測定値から得られた換算表から換算して求められる。

【0020】また、ブロック共重合体組成物中のトリブロック共重合体の割合(以下本願においては、「カップリング率」と称する。)は、次の方法によって求められる。すなわち、ブロック共重合体組成物をテトラハイドロフラン(THF)に溶解し、東ソー(株)製GS5000H及びG4000Hの液体クロマトグラフ用カラムをそれぞれ2段づつ計4段を直列につなぎ、移動相にTHFを用いて、温度40°C、流量1ml/minの条件下で高速液体クロマトグラフィを行い、得られたチャートからカップリング成分、つまり、トリブロック共重合体に対応するピーク面積を測定し、全体のピーク面積に対する前記ピーク面積の100分率を算出することにより求められる。

【0021】本発明においては、このようなブロック共重合体組成物を用いて粘着剤層が形成される。当該粘着剤層は、スチレンブロック共重合体組成物のみによって形成することができるが、粘着特性を調整すべく必要に応じて、例えば α -ピネンや β -ピネン重合体、ジテルペン重合体、 α -ピネン・フェノール共重合体等のテルペン系樹脂、脂肪族系や芳香族系、脂肪族・芳香族共重合体系等の炭化水素系樹脂、その他ロジン系樹脂やクマロンインデン系樹脂、(アルキル)フェノール樹脂やキシレン系樹脂などの適当な粘着付与剤を配合できる。さらに、液状ポリマーやパラフィン系オイルなどの軟化剤、充填剤、顔料、老化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤など種々の添加剤を配合してもよい。

【0022】このとき、ブロック共重合体組成物100重量部に対し、他の粘着剤層成分を0~50重量部、望

ましくは0～10重量部配合される。すなわち、上記ブロック共重合体組成物単独で粘着剤層を構成することにしてもよく、ブロック共重合体組成物100重量部に対し、上記粘着付与剤や軟化剤等の添加剤を50重量部程度、望ましくは10重量部程度配合して粘着剤層を構成することにしてもよい。

【0023】本発明にあっては、プリズムシート等の表面に突起状物を有する被着体、つまり粗面に対して貼付することを目的としているため、粘着剤層のタックを上げるのは好ましくない。従って、上記添加剤、特に粘着付与剤の配合量は少ないほど好ましく、ブロック共重合体組成物100重量部に対し添加剤を10重量部よりも多く配合した場合、タックが上昇する場合があり、50重量部より多く配合した場合にはタックが上がり過ぎ、経時接着力が上昇して糊残りを生じる恐れがある。

【0024】さらに言い換えると本発明においては、粘着剤層中に極性の大きなステレンプロック重合体を配合することにより上記本発明の目的を達成するものであり、好ましくは、得られた粘着剤層中にステレンを含有するトリプロック共重合体を、計算上粘着剤層中少なくとも20%以上（カップリング率が40%のブロック共重合体100重量部に対しそ他の他の添加剤を50重量部配合した場合）、望ましくは36%以上（カップリング率が40%のブロック共重合体100重量部に対しそ他の他の添加剤を10重量部配合した場合）含有するように配合するものである。

【0025】粘着剤層の厚さとしては、従来の表面保護フィルムと同様に薄膜状、すなわち5μm程度の厚さに形成することもできる。また、本発明にあっては、従来の表面保護フィルムよりも厚く厚膜状、すなわち10μm以上（通常、その上限は40μm程度）の厚さに形成した場合に特に効果を発揮し、経時変化に伴う接着力の向上を著しく抑制することができる。このように10μm以上の厚さに粘着剤層を形成することにより、突起状物を表面に有する被着体を有効に保護することができる。

【0026】また、当該粘着剤層は、必要に応じて支持体の片面に設けられた帯電防止層に積層される。当該帯電防止層は、剥離時に静電気が発生するのを抑制する目的で設けられる。従って、当該目的を達成できるものであれば特に限定されるものではなく、従来から粘着テープ等の帯電防止剤として使用してきた材料を適宜選択して使用することができる。特に、安価でかつ十分な帯電防止効果を発揮させる観点から、帯電防止効果を有するアクリル系樹脂層を設けるのが好適であり、上記ブロック共重合体組成物を含有する粘着剤層を積層した場合にも十分な投錆力が得られ、支障なく帯電防止層を形成した表面保護フィルムを得ることができる。

【0027】中でも本発明においては、当該帯電防止層として（メタ）アクリル酸アルキルエステル系ポリマー

に、塩化コリンやポリエチレンイミン、イミダゾール等の極性物質を配合し、さらに当該混合物にエボキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を配合してなる熱硬化型帯電防止層を使用することが、帯電防止性の付与と、粘着剤層と支持体との投錆性の両立との観点から好ましい。具体的には、当該帯電防止層として、例えばコニシ社製のポンディップシリーズ（ポンディップPA-100、ポンディップPX等）を用いて形成することができる。もちろんこれら以外の帯電防止層を形成してもよく、また種々の方法により耐候性を向上させたり、さらに投錆力を向上させた帯電防止層を形成してもよい。

【0028】

【実施例】次に本発明の実施例である表面保護フィルムについて各種作製し、本発明による効果を確認した。

【0029】（実施例1）ステレン含有率16%、カップリング率44%、重量平均分子量17万のステレン/イソブレン/ステレンプロック共重合体（SIS）（日本ゼオン（株）製クインタック3433N）100重量部をトルエンに溶解し、これを粘着剤層の厚さが15μmとなるように、厚さ25μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルム（OPPフィルム）の片面に塗布した後乾燥させ、実施例1の表面保護フィルムを得た。

【0030】（実施例2）ステレン含有率25%、カップリング率58%、重量平均分子量18万のSIS（日本ゼオン（株）製クインタック3460C）100重量部と、粘着付与剤として石油系樹脂（荒川化学（株）製アルコンP-100）10重量部をトルエンに溶解した他は実施例1と同様にして、実施例2の表面保護フィルムを得た。

【0031】（実施例3）ステレン含有率25%、カップリング率58%、重量平均分子量18万のSIS（日本ゼオン（株）製クインタック3460C）100重量部と、粘着付与剤としてテルペンフェノール系樹脂（安原ケミカル（株）製クリアロンM-105）5重量部をトルエンに溶解した他は実施例1と同様にして、実施例3の表面保護フィルムを得た。

【0032】（実施例4）SIS及びテルペンフェノール系樹脂のトルエン溶液を、粘着剤層の厚さが10μmとなるように塗布した他は実施例3と同様にして、実施例4の表面保護フィルムを得た。

【0033】（実施例5）ステレン含有率14%、カップリング率88%、重量平均分子量23万のSIS（日本ゼオン（株）製クインタック3620）100重量部をトルエンに溶解し、これを粘着剤層の厚さが15μmとなるように、厚さ60μmの低密度ポリエチレンフィルム（密度0.923（JIS K-6760による）、メルトフローインデックス（MI）2g/10min（JIS K-6760による））の片面に塗布した後乾燥させ、実施例5の表面保護フィルムを得た。

【0034】（実施例6）ステレン含有率25%、カッ

プリング率58%、重量平均分子量18万のSIS(日本ゼオン(株)製クインタック3460C)100重量部、粘着付与剤として、テルペン系フェノール樹脂(クリアロンM-105)55重量部をトルエンに溶解した他は実施例1と同様にして、実施例6の表面保護フィルムを得た。

【0035】(実施例7)厚さ25μmのOPPフィルムの片面に、塩化コリンとポリアクリレートとイミダゾールの混合物とエポキシ樹脂との混合物(重量混合比50:50(株)コニシ製ポンディップPA-100)を1μmの厚さに塗布した後、乾燥して帯電防止層を形成した。次にスチレン含有率25%、カッピング率58%、重量平均分子量18万のSIS(日本ゼオン(株)製クインタック3460C)100重量部と、粘着付与剤としてテルペンフェノール系樹脂(クリアロンM-105)5重量部をトルエンに溶解し、これを粘着剤層の厚さが15μmとなるように、前記帯電防止層の表面に塗布した後乾燥させ、実施例6の表面保護フィルムを得た。

【0036】(比較例1)エチルアクリレート(EA)60重量部、2-エチルヘキシルアクリレート(2EH-A)40重量部、ヒドロキシアクリレート(HEA)5重量部を共重合させたアクリル系共重合体に、トリレンジイソシアネート(TDI)1重量部を配合したアクリル系粘着剤を、粘着剤層の厚さが15μmとなるように、厚さ25μmのOPPフィルムの片面に塗布した後乾燥させ、比較例1の表面保護フィルムを得た。

【0037】(比較例2)スチレン含有量13%のスチレン/エチレン・ブチレン/ブロック共重合体(SEBS)(株)シェルケミカル製クレイトンG-1657)100重量部をトルエン溶剤に溶解し、これを粘着剤層の厚さが15μmとなるように、厚さ25μmのOPPフィルムの片面に塗布した後乾燥させ、比較例2の表面保護フィルムを得た。

【0038】(比較例3)スチレン含有量13%のSEBS(クレイトンG-1657)100重量部、粘着付与剤として石油系樹脂(アルコンP-100)10重量部をトルエン溶剤に溶解した他は比較例2と同様にして、比較例3の表面保護フィルムを得た。

【0039】(比較例4)スチレン含有率15%、カッピング率20%、重量平均分子量20万のSIS(日本ゼオン(株)製クインタック3520)100重量部をトルエンに溶解した他は比較例2と同様にして、比較例4の表面保護フィルムを得た。

【0040】(比較例5)比較例1と同様にして得たアクリル系粘着剤を、実施例7と同様にして帯電防止層が形成された厚さ25μmのOPPフィルムに、粘着剤層の厚さが15μmとなるように塗布乾燥して、比較例5の表面保護フィルムを用いた。

【0041】(比較例6)メタクリル酸メチルグラフト

天然ゴム100重量部と、粘着付与剤としてテルペンフェノール系樹脂(クリアロンM-105)5重量部及びトリレンジイソシアネートをトルエンに溶解し、粘着剤層の厚さが15μmとなるように、実施例7と同様にして帯電防止層が形成された厚さ25μmのOPPフィルムに塗布した後乾燥させ、比較例6の表面保護フィルムを得た。

【0042】[評価試験]次にこれら実施例及び比較例の表面保護フィルムを用いて、以下の評価試験を行った。

(接着力試験)実施例1~6及び比較例1~4の表面保護フィルムを、頂角約90°高さ約25μmの断面三角形状をしたポリメタクリル酸メチル(PMAA)製のプリズムシート(大日本印刷(株)製V7レンズフィルム)に貼付し、貼付30分経過後の初期接着力及び加温保存後の経日接着力を測定した。なお、初期接着力は、表面保護フィルムをハンドローラ(荷重2kg/cm)及びラミネータ(荷重5kg/cm)にて圧着し、被着体に接着するか否かで評価し、ハンドローラで接着した場合には○で、ラミネータで接着した場合には△で、また、いずれの方法でも接着しなかった場合には×として評価した。

【0043】また、経日接着力は、線圧5kg/cm¹m/分の条件下で、表面保護フィルムを被着体に(プリズムシート)に圧着し、20g/cm²の荷重を掛け、60°Cにて1週間で保存し、保存後インストロン型引張り試験機を用い、引張り速度0.3m/min、180°ピールにて剥離し、その時の抵抗値(gf/20mm)を測定した。

【0044】(表面保護試験)実施例1~6及び比較例1~4で得た表面保護フィルムを、上記接着力試験で用いたプリズムシートに、線圧5kg/cm¹m/分の条件下で、表面保護フィルムを被着体に(プリズムシート)に圧着し、20g/cm²の荷重を掛け、40°Cにて1週間で保存した。その後、表面保護フィルムを剥離し、プリズム面の異常を目視にて観察して、ほとんど異常がなかった場合には○で、異常はあるがよく見ないと分からない場合には△で、はっきりと異常が確認できた場合には×で評価した。

【0045】(ピッキング試験)実施例7及び比較例5、6の表面保護フィルムを用い、それぞれ同種の表面保護フィルムの粘着剤層同士をピッキングし、粘着剤が剥離されるか否かを目視にて確認した。1回のピッキングで粘着剤が剥離された場合には×で、2~5回のピッキングで粘着剤が剥離された場合には△で、6回~9回のピッキングで剥離されたものを○で、10回のピッキングで剥離されなかった場合には◎で評価した。

【0046】(糊面表面抵抗値試験)実施例7及び比較例5、6の表面保護フィルムを用い、JIS K6911に記載の方法に基づいて、印加電圧100V、雰囲気

23°C、50%RHの測定条件下で、糊面表面抵抗値を測定した。

【0047】【評価結果】接着力試験及び表面保護試験の結果を表1に、ピッキング試験及び糊面表面抵抗値試

験の結果を表2に示す。

【0048】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
支持体	O P P	O P P	O P P	O P P	LDPE	O P P	O P P	O P P	O P P	O P P	
粘着剤層	ポリマー	S I S	S I S	S I S	S I S	S I S	アクリル	SEBS	SEBS	S I S	
	スチレン含有率(%)	16	25	25	25	14	25	—	13	13	15
	カップリング率(%)	44	58	58	58	88	58	—	—	—	20
	配合量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	粘着付与剤	—	石油系	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系	—	テルペンフェノール系	—	石油系	—	—
粘着剤層厚さ(μm)	配合量(重量部)	—	10	5	5	—	55	—	—	10	—
	初期粘着力	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○
経日粘着力(gf/20mm)	21	10	15	10	25	<50	300	—	70	250	—
表面保護効果	○	○	○	△	○	○	○	—	○	○	—

【0049】

【表2】

	実施例7	比較例5	比較例6	
支持体	O P P	O P P	O P P	
粘着剤層	ポリマー	S I S	アクリル系	グラフト天然ゴム
	スチレン含有量(%)	25	—	—
	カップリング率(%)	58	—	—
	配合量(重量部)	100	100	100
	粘着付与剤	テルペンフェノール系	—	テルペンフェノール系
粘着剤層厚さ(μm)	配合量(重量部)	5	—	5
	ピッキング	○	◎	×
糊面表面抵抗値(Ω/□)	1.0×10^{10}	9.3×10^{16}	1.2×10^{16}	

【0050】表1から分かるように、本発明に係る表面

保護フィルムにあっては、初期においても適切な接着力

が得られ、加温保存した場合でも、一般に良好な接着力であると言われている50 g f / 20 mm以下の接着力に留まりで、接着力の上昇が抑えられた。また、接着剤層の厚さが従来例と同様に薄く作製した場合には、被着体であるプリズムシートの表面に異常が見受けられたが、接着剤層を厚くした場合には、異常が見られなくなった。なお、実施例6の表面保護フィルムにおいては、経日粘着力試験で少し糊残りが見られたが、粘着力は50 g f / 20 mm以下であり、実際上問題にはならなかった。また、比較例2の表面保護フィルムではプリズムシートそのものへの貼付ができなかった。

【0051】さらに、帯電防止層を設けた場合にも、表2から分かるように、糊面表面抵抗値の値も小さくなり、又、支持体との投錨性も実用上満足の出来るレベルであった。

【0052】

【発明の効果】本発明の表面保護フィルムは、支持体の片面に粘着剤層が積層された表面保護フィルムにおいて、前記粘着剤層は、共役ジエン化合物より誘導された1個の中間重合体ブロックとビニル芳香族化合物から誘導された2個の末端重合体ブロックとからなるトリブロック共重合体を含有し、前記ビニル芳香族化合物の含有率がスチレン換算で14%以上、前記トリブロック共重合体の含有率が40%以上であるブロック共重合体組成物が配合されているので、ゴム系粘着剤でありながら経時的な接着力の上昇を抑えることができ、アクリル樹脂

系の被着体に良好に接着する表面保護フィルムを得ることができる。また、突起状物を有する被着体に貼着した場合でも接着力の上昇を抑えることができる。

【0053】特に、粘着剤層中に、前記ブロック共重合体組成物100重量部に対し、他の粘着剤層成分0~10重量部を配合することにより、粘着剤層中に極性の高いトリブロック共重合体が多く含有され、接着力の上昇を効果的に抑えることができ、粘着剤層の厚さを厚くした場合にも接着力の上昇が少ない。

【0054】このため、粘着剤層の厚さを10 μm以上にすることにより、表面に突起状物が設けられた被着体に適した表面保護フィルムを作製でき、被着体に設けられた突起状物を確実に保護し、剥離時の糊残りも少なくできる。

【0055】また、支持体の片面に設けられた帯電防止層上に粘着剤層を形成することにより、剥離時に生じる静電力を少なくて、アクリル系樹脂から作製された被着体を有効に保護できる。特に帯電防止層として、帯電防止効果を有するアクリル樹脂層を形成することにより、上記粘着剤層との間に適切な投錨力が得られ、粘着剤層の剥離がなく、帯電防止効果の大きな表面保護フィルムを得ることができる。

【0056】このように、本発明に係る表面保護シートを用いることにより、プリズムシートや液晶ディスプレイ等、表面に突起状物を有するアクリル樹脂系の被着体を有効に保護できる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥村 和人

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AK07 AK11B AK12B AK25C
AK28B AK28J AL02B AL05B
AL06B AR00C AT00A BA02
BA03 BA07 BA10A BA10B
CA16B EJ38 GB90 JG03C
JK06 JL00 JL06 JL13B
YY00B YY00H
4F213 AA03 AA10 AA13A AA13F
AA13K AA24 AA46A AA46F
AA46K AB01 AC05 AD05
AD08 AE10 AG01 AG03 AH76
AH81 WA12 WA32 WA53 WA58
WA83 WB02 WB18 WF24
4J004 AA02 AA05 AA07 AB01 CA04
CC02 CC04 CD05 FA04
4J040 BA202 DK012 DM011 DN032
DN072 EB032 EL012 JA09
JB09 KA26 LA06 MA10 NA17

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-235524

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J153/02

(21)Application number : 08-041536

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1996

(72)Inventor : HIRAGORI MASAHIKO

(54) SURFACE PROTECTING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface protecting film capable of readily releasing at a high speed after using even when attached to a metal plate or a coated steel plate and free from fouling of the surface of an adherend by a tacky agent.

SOLUTION: This surface protecting film is obtained by laminating a tacky agent layer consisting essentially of a block copolymer represented by the formula A B-A or a block copolymer represented by the formula A-B-A and the formula A-B (A is a styrene-based polymer block; B is a butadiene-based or isoprene-based polymer block or an olefin polymer block obtained by hydrogenating the block) and a tackiness-providing resin and containing magnesium stearate onto one side of a substrate film comprising a polyolefin-based thermoplastic elastomer and the film has 0.2–1atm% magnesium detection amount measured by ESCA.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235524

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J	J L F	C 0 9 J	7/02	J L F
	J J Y			J J Y
	J K K			J K K
153/02	J D J		153/02	J D J

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-41536	(71)出願人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日 平成8年(1996)2月28日	(72)発明者 平郡 正彦 京都市南区上鳥羽上鶴子町2-2 積水化 学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 表面保護フィルム

(57)【要約】

【課題】 金属板や塗装鋼板に貼り付けても使用後に高速で容易に剥離することができ、且つ、被着体表面が粘着剤により汚染されることのない表面保護フィルムを提供する。

【解決手段】 一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体、又は一般式A-B-A及び一般式A-Bで表されるブロック共重合体（但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン系またはイソブレン系重合体ブロックもしくはそれらを水添して得られるオレフィン重合体ブロックである）と粘着付与樹脂とを主成分とし、ステアリン酸マグネシウムとを含有する粘着剤層が、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる基材フィルムの片面に積層されており、且つ、ESCAによる測定で、マグネシウム検出量が0.2~1atm%の範囲である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体、又は一般式A-B-A及び一般式A-Bで表されるブロック共重合体（但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン系またはイソプレン系重合体ブロックもしくはそれらを水添して得られるオレフィン重合体ブロックである）と粘着付与樹脂とを主成分とし、ステアリン酸マグネシウムを含有する粘着剤層が、ポリオレフィン系樹脂からなる基材フィルムの片面に積層されており、且つ、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) による粘着剤層表面の測定で、マグネシウム検出量が0.2~1atm%の範囲であることを特徴とする表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、合成樹脂板、化粧合板、塗装鋼板などの表面に仮着し、保管、輸送、加工時に塵の付着や傷がつかないように、その表面を保護するために使用する表面保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】表面保護フィルムは熱可塑性樹脂や紙からなる基材の片面に粘着層が形成されたものであり、適度の粘着力を有すると共に、使用後に各種被着体の表面を粘着剤で汚染することなく容易に剥がせることが必要である。

【0003】特公昭58-30911号公報及び特開昭61-103975号公報には、ポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂からなる基材の片面に、一般式A-B-A（但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン系またはイソプレン系重合体ブロック及びその誘導体）で表されるブロック共重合体エラストマー単独あるいはこれに粘着付与樹脂を配合してなる粘着層が形成された表面保護フィルムが記載されている。

【0004】また、特開平1-129805号公報には、一般式A-B-A（但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン、イソプレン、あるいはこれらの水添物よりなる共重合体ブロック）、粘着付与樹脂、高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミンからなる粘着剤を用いた表面保護フィルムが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記特公昭58-30911号公報、特開昭61-103975号公報に記載の表面保護フィルムは金属板や塗装鋼板に貼り付けた場合、積層昂進が激しく、剥離速度を速くすることができず、特に加熱した場合には剥離が困難となる。また、特開平1-129805号公報に記載のものは、金属板等のような表面が特に平滑な面に貼り付けた場合、経時で接着昂進が進行し、剥離することが困難となる。

【0006】本発明は上記従来の問題点を解消し、金属

板や塗装鋼板に貼り付けても使用後に高速で容易に剥離することができ、且つ、被着体表面が粘着剤により汚染されることのない表面保護フィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の表面保護フィルムは、一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体、又は一般式A-B-A及び一般式A-Bで表されるブロック共重合体（但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン系またはイソプレン系重合体ブロックもしくはそれらを水添して得られるオレフィン重合体ブロックである）と粘着付与樹脂とを主成分とし、ステアリン酸マグネシウムを含有する粘着剤層が、ポリオレフィン系樹脂からなる基材フィルムの片面に積層されており、且つ、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) による粘着剤層表面の測定で、マグネシウム検出量が0.2~1atm%の範囲であることを特徴とするものである。

【0008】本発明で使用できるポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン- n ブチルアクリレート共重合体、ポリプロピレン等が挙げられる。また、上記のものを任意の組合せとした混合物も使用できる。

【0009】粘着剤の主成分の一つである一般式A-B-A及び一般式A-Bで表されるブロック共重合体（以下、スチレン系熱可塑性エラストマーという）のスチレン系重合体ブロックA（以下、A成分という）は平均分子量が8000~60000程度のものが好ましく、そのガラス転移温度は20°C以上のものが好ましい。

【0010】また、ブタジエン系またはイソプレン系重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られるオレフィン系重合体ブロックB（以下、B成分という）は、平均分子量が20000~45000程度のものが好ましく、そのガラス転移温度は-20°C以下のものが好ましい。

【0011】上記A成分とB成分の好ましい重量比はA/B=2/98~50/50であり、さらに好ましくはA/B=5/95~30/70である。

【0012】また、上記スチレン系熱可塑性エラストマーにおける一般式A-B-Aブロック共重合体と一般式A-Bブロック共重合体との好ましい重量比は、A-B-A/A-B=100/0~20/80であり、さらに好ましくはA-B-A/A-B=100/0~50/50である。

【0013】本発明で使用される粘着付与樹脂は、スチ

レン系熱可塑性エラストマーのB成分と選択的に相溶するものであれば任意に選ばれる。例えば、脂肪族系石油樹脂、テルペン樹脂、芳香族系石油樹脂、ロジン樹脂、脂環族石油樹脂が好適に用いられる。さらに必要に応じてA成分と相溶性のよいクマロン・インデン樹脂、 α -メチルスチレン共重合体、パラメチルスチレン共重合体樹脂等も使用できる。粘着付与樹脂の添加量は100重量部を超えると粘着剤が柔軟化しすぎて、接着昂進や被着体への糊残りが発生するので、5~80重量部が好ましく、より好ましくは10~50重量部である。

【0014】ESCAは、光源MgK α 線傾斜0°、電圧12kV、電流15mAの測定条件が採用されるが、上記光源MgK α 線を用いると測定深さは約0.1μmとなるので粘着剤層の極表面部分の原子分布を測定することができる。

【0015】本発明において粘着剤層を形成する材料は、スチレン系熱可塑性エラストマーと粘着付与樹脂よりなり、いずれもマグネシウム原子を含まないので、検出されるマグネシウム原子はステアリン酸マグネシウムに由来するものである。

【0016】ESCAによる測定で、粘着剤のマグネシウム含有率が0.2atm%未満の場合には表面保護フィルムの経時後の剥離力が増大し、特に高速剥離性が悪くなる。また、1atm%を超えると表面保護フィルムの初期接着性が低下し、被着体に付着し難くなる。従って、マグネシウム含有率が0.2~1atm%の範囲とされる。

【0017】使用されるステアリン酸マグネシウムは、粘着剤や基材層との相溶性に劣るため、比較的速やかに基材表面もしくは粘着剤層表面へ移行する。ところで、巻物状で保管されるテープは基材表面と一層外側の粘着剤層表面とが密着することになるが、粘着剤に配合されたステアリン酸マグネシウムは勿論、基材中に配合されたステアリン酸マグネシウムもこの界面に移行して粘着剤層表面に分布し、これが接着昂進抑制に寄与することとなる。従って、ステアリン酸マグネシウムは粘着剤中に配合してもよく、基材中に配合しても構わない。

【0018】粘着剤層表面におけるマグネシウム検出量を上記の範囲とするには、基材又は粘着剤に配合するステアリン酸マグネシウム量を、単位面積(m²)当たり0.3~2gとするのが適当である。

【0019】上記粘着剤及び基材組成物には、必要に応じて紫外線吸収剤や酸化防止剤等の耐候性改良のための添加剤やその他の剥離調整剤を任意に添加してもよい。

【0020】また、基材に粘着剤を積層する方法は特に限定しないが、多層共押出しによる方法が製造設備、製造工程的にも簡便で製造効率もよく、且つ、基材と粘着剤層の積層強度が高いので好ましい。

【0021】尚、高速剥離性にすぐれると、高速(30m/分以上)で剥離する際の剥離力が、低速(300

mm/分未満)で剥離する際の剥離力よりも小さいことであり、一般的に人が手で剥離する際の速度は10~40m/分である。

【0022】(作用)粘着剤が、一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体、又は一般式A-B-A及び一般式A-Bで表されるブロック共重合体(但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン系またはイソブレン系重合体ブロックもしくはそれらを水添して得られるオレフィン重合体ブロックである)と粘着付与樹脂とを主成分とし、ステアリン酸マグネシウムとを含有するものであるから、経時後においても高速剥離性にすぐれ、又、粘着剤の適度の初期接着力を維持しながらも被着体表面との結合力は弱まり接着昂進が抑制されるとともに、粘着剤による被着体表面の汚染がない。更に、粘着剤層の表面がESCAによる測定でマグネシウム含有率が0.2~1atm%の範囲にあるので、被着体の表面にステアリン酸マグネシウムが残って疊ることもない。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に本発明表面保護フィルムの実施例を説明する。

(実施例1)スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(シェル化学社製、商品名「クレイトンG1657」)100重量部、粘着付与樹脂(荒川化学社製、商品名「アルコンP100」)10重量部、ステアリン酸マグネシウム0.3重量部とからなる粘着剤組成物と低密度ポリエチレン(三井石油化学社製、商品名「ミラソン」)とを2層共押出成形法により粘着剤層の厚みが10μm、全体の厚みが70μmとなるように製膜した。

【0024】(実施例2)スチレン-イソブレン-スチレン-スチレン-イソブレン共重合体(シェル化学社製、商品名「カリフレックスTR1107」)100重量部、粘着付与樹脂(荒川化学社製、商品名「アルコンP100」)6重量部、ステアリン酸マグネシウム0.3重量部とからなる粘着剤組成物と、実施例1で用いたものと同じ低密度ポリエチレンとを2層共押出成形法により粘着剤層の厚みが10μm、全体の厚みが70μmとなるように製膜した。

【0025】(実施例3)実施例1で用いた粘着剤組成物にオクタデシルイソシアネート付加ポリエチレンイミン(日本触媒化学社製、商品名「RP20」)0.5重量部を加えた粘着剤組成物と、実施例1で用いたものと同じ低密度ポリエチレンとを2層共押出成形法により粘着剤層の厚みが10μm、全体の厚みが70μmとなるように製膜した。

【0026】(実施例4)ステアリン酸マグネシウムの配合量を0.5重量部とした以外は実施例1の粘着剤組成物と同じものを、実施例1で用いたものと同じ低密度ポリエチレンに白色顔料(堺化学社製、商品名「SR

1」) 及びステアリン酸マグネシウム0.5重量部を添加した組成物と2層共押出成形法により、粘着剤層の厚みが10μm、全体の厚みが70μmとなるように製膜した。

【0027】(比較例1)ステアリン酸マグネシウムを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして厚み構成も同じものを製膜した。

【0028】(比較例2)ステアリン酸マグネシウムを添加しなかった以外は、実施例3と同様にして厚み構成も同じものを製膜した。

【0029】(比較例3)ステアリン酸マグネシウムの添加量を2重量部とした以外は、実施例1と同様にして厚み構成も同じものを製膜した。

【0030】性能評価

以上の各実施例及び比較例について下記のとおり性能評価を行った。

(1) 初期粘着力：23°Cにおいてステンレス板(日新製鋼社製、SUS#304BA(0.8mm厚))に2kgのローラーを用いて貼り付け、20分放置後300mm/分の速度で180度剥離力を測定した。

(2) 加圧経時後剥離力：23°Cにおいてステンレス板

(日新製鋼社製、SUS#304BA-0.8mm
t)に2kgのローラーを用いて貼り付け、40°Cの
雰囲気下で100t/m²の圧力をかけた状態で4週間
放置した後、300mm/分の速度で180度剥離力を
測定した。

(3) 加圧経時後高速剥離力：23°Cにおいてステンレス板(日新製鋼社製、商品名「#304BA-0.8mm t」)に2kgのローラーを用いて貼り付け、40°Cの雰囲気下で100t/m²の圧力を4週間放置した後、30m/分の速度で180度剥離力を測定した。

(4) ESCAによるマグネシウム含有率：

測定装置：日本電子社製(機種「GPS-90-SX」)

測定条件：光源MgKα線、傾斜0°、電圧12kV、
電流15mA

(5) 被着体の汚染：粘着力測定後のステンレス板表面
を目視で疊りの有無を観察した。

以上の結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

		マグネシウム (atm%)	粘着力 (g/25mm)	経時後 剥離力 (g/25mm)	経時後高速 剥離力 (g/25mm)	汚染性
実施例	1	0.3	180	360	170	なし
	2	0.3	200	340	120	なし
	3	0.3	140	260	90	なし
	4	0.7	110	220	100	なし
比較例	1	0	220	750	フィルム切れ	なし
	2	0	190	470	フィルム切れ	なし
	3	1.3	120	220	120	疊りあり

【0032】表1から明らかなように、実施例1～4のものは本発明の構成を満たしているので、必要な初期粘着力を有し、且つ、経時後の剥離性にすぐれ、被着体表面を汚染しないが、比較例1、2のものはステアリン酸マグネシウムが使用されていないので経時後の剥離性が悪く、比較例3のものはステアリン酸マグネシウムが多くすぎるため、これが被着体表面に残って疊りの原因となっている。

【0033】

【発明の効果】本発明表面保護フィルムは以上の構成であり、経時後においても高速剥離性にすぐれ、粘着剤による被着体表面の汚染がなく、更に、被着体の表面にステアリン酸マグネシウムが残って疊るということもない。従って、金属板や塗装鋼板に貼り付ける表面保護フィルムとして最適のものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 09-221649
(43) Date of publication of application : 26. 08. 1997

(51) Int. CI. C09J123/22
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J123/28

(21) Application number : 08-033218 (71) Applicant : NITTO DENKO CORP
(22) Date of filing : 21. 02. 1996 (72) Inventor : HORATA MITSURU
SHIRAI MITSUYOSHI
SANO KENJI

(30) Priority
Priority number 07322715 Priority date 12. 12. 1995 Priority country JP
:

(54) PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE AND SURFACE PROTECTING MATERIAL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pressure sensitive adhesive excellent in initial adhesivity, aging characteristics and weather resistance and used as a surface protecting material in a sheet-shape, a tape-shape, etc., by compounding a specific hydrogenated rubbery polymer.

SOLUTION: This pressure sensitive adhesive contains a hydrogenated isobutylene-based polymer (preferably, a polyisobutylene, a butyl rubber or a halogenated butyl rubber) having a weight-average molecular weight of 300,000-1,500,000. The polymer preferably contains 10-60wt.% of a lower molecular weight component consisting of a polyisobutylene having a weight-average molecular weight of 10,000-150,000, and the weight-average molecular weight of the total polymer of isobutylene including the lower molecular weight component is preferably 300,000-1,500,000. The pressure-sensitive resin is produced by laying a layer of the pressure-sensitive adhesive of commonly 1-200 μm , preferably about 1-50 μm , in thickness on a base material of commonly 5-300 μm , preferably about 10-100 μm , in thickness. The resin is used as a surface-protecting material for a coated board, etc.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-221649

(43)公開日 平成9年(1997)8月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内登録番号	P I	技術表示箇所
C 0 9 J 123/22	J B Z	C 0 9 J 123/22	J B Z	
7/02	J J V	7/02	J J V	
	J L P		J L F	
123/28	J C M	123/28	J C M	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全5頁)

(21)出願番号	特願平8-33218	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下籠筋1丁目1番2号
(22)出願日	平成8年(1996)2月21日	(72)発明者	桐田 淳 大阪府茨木市下籠筋1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-322715	(72)発明者	白井 光義 大阪府茨木市下籠筋1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(32)優先日	平7(1995)12月12日	(72)発明者	佐野 建志 大阪府茨木市下籠筋1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 松▲音▼元 邦夫

(54)【発明の名稱】 感圧性接着剤および表面保護材

(57)【要約】

【課題】 良好的な初期接着性を有し、かつ接着力の経時変化が小さく、また耐候性にもすぐれた感圧性接着剤と、これを用いた表面保護材を提供する。

【解決手段】 重合平均分子量30万~150万のイソブチレン系ポリマーの水素添加物を用いて感圧性接着剤を構成し、またこの感圧性接着剤よりなる層を基材上に設けて表面保護材を構成する。

(2)

特開平9-221649

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合平均分子量30万～150万のイソブチレン系ポリマーの水素添加物を含有することを特徴とする感圧性接着剤。

【請求項2】 イソブチレン系ポリマーがポリイソブチレン、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムである請求項1に記載の感圧性接着剤。

【請求項3】 イソブチレン系ポリマーが重合平均分子量1万～15万のポリイソブチレンからなる低分子量成分を10～60重量%含有し、この低分子量成分を含めたイソブチレン系ポリマー全体の重合平均分子量が30万～150万である請求項1または2に記載の感圧性接着剤。

【請求項4】 基材上に請求項1～3のいずれかに記載の感圧性接着剤による層を有することを特徴とする表面保護材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、初期接着性、経時特性および耐候性の良好な感圧性接着剤と、これを用いたシート状、テープ状などの表面保護材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、塗装板、金属板、樹脂板、自動車のボディーや部品などの表面保護材に用いられる感圧性接着剤としては、アクリル系接着剤や、ポリイソブチレン、天然ゴム、ブチルゴムなどを主体としたゴム系接着剤が知られている。

【0003】アクリル系接着剤は、接着性が高いため、被着体に貼り付けたものの接着力の上昇が大きく、剥離作業性の低下や被着体表面への擦り傷の問題がある。ポリイソブチレンを主体としたゴム系接着剤は、接着力の上昇はいくぶん小さいが、経時に被着体と強固に接着し、剥離作業性がやはり悪い。

【0004】このような接着力の上昇を抑えるため、接着剤中に界面活性剤を添加する試みがある。界面活性剤は被着体との界面に存在してその効果を発揮するため、被着体が金属板の場合有効である。しかし、塗装板の場合、界面活性剤の分子量が数十から数百と小さいため、表面保護材を貼り付けたのちに、界面活性剤が接着剤から被着体の塗膜中へ移動し、被着体との界面に界面活性剤が存在しなくなり、上記効果は持続しない。また、界面活性剤は極性の低いゴム系接着剤に添加すると、両者の相溶性が悪いために、被着体表面を汚染しやすい。

【0005】天然ゴム、ブチルゴムなどを主体としたゴム系接着剤は、日光などによつて短期間に劣化しやすいため、表面保護材が運搬時や施工時などに屋外にさらされると、劣化により被着体に擦り傷が生じやすい。この耐候性的改良として、老化防止剤、紫外線吸収剤などの添加も検討されているが、表面保護材に要求される耐候性も検討されているが、表面保護材に要求される耐候性

性の特性としてはいまだ不十分である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の事情に鑑み、良好な初期接着性を有するとともに、接着力の経時変化が小さく、しかも耐候性にすぐれた感圧性接着剤と、これを用いた表面保護材を提供すること目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために、試験検討した結果、特定のゴム質ポリマーであつてこのポリマー中の不飽和結合を水素添加により飽和させてなるポリマーが表面保護材用の感圧性接着剤として、良好な初期接着性を示すとともに、接着力の経時変化が小さく、かつ耐候性にすぐれていることを見い出し、本発明を完成するに至つたものである。

【0008】すなわち、本発明は、重合平均分子量30万～150万のイソブチレン系ポリマーの水素添加物を含有することを特徴とする感圧性接着剤（請求項1）

20 と、この接着剤による層を基材上に有することを特徴とする表面保護材（請求項4）に係るものである。また、上記の感圧性接着剤において、イソブチレン系ポリマーがポリイソブチレン、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムである構成（請求項2）。さらに、イソブチレン系ポリマーが重合平均分子量1万～15万のポリイソブチレンからなる低分子量成分を10～60重量%含有し、この低分子量成分を含めたイソブチレン系ポリマー全体の重合平均分子量が30万～150万である構成（請求項3）を、とくに好ましい態様としている。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明におけるイソブチレン系ポリマーとしては、イソブチレンの單独重合体であるポリイソブチレン、イソブチレンと0.5～3重量%のイソブチレンとのランダム共重合体（レギュラーブチルゴム、均一化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、部分架橋ブチルゴムなど）、これらの加硫物や変性物（水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基などの官能基で変性したもの）などが挙げられる。これらの中でも、ポリイソブチレン、ブチルゴム、あるいは臭素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴムなどのハロゲン化ブチルゴムが好ましい。

【0010】このイソブチレン系ポリマーは、重合平均分子量（M_w）が30万～150万、好ましくは40万～80万の範囲にあるのがよい。30万より小さくなると、接着剤の凝集力が十分に得られず、擦り傷がやすくなり、剥離作業が悪くなる。また、150万より大きくなると、接着剤の凝集力が高くなりすぎて、初期の接着性が低下し、良好な貼り合わせ性が得られない。

【0011】また、このイソブチレン系ポリマーは、初期接着性を高めるために、重合平均分子量1万～15万のポリイソブチレンからなる低分子量成分を10～60

(3)

特開平9-221649

3

重量%含有し、この低分子量成分を含めたイソブチレン系ポリマー全体の重合平均分子量が上記の30万～150万、好ましくは40万～80万の範囲にある。つまり、上記の低分子量成分とこれより分子量の高い高分子量成分（ポリイソブチレンに限らず、他のブチルゴムやハロゲン化ブチルゴムなどであつてもよい）との特定平均分子量の混合物であるのが、最も望ましい。

【0012】このようなイソブチレン系ポリマーにおいては、分子の片末端に不飽和二重結合が存在し、またとくにブチルゴムないしその誘導体（レギュラーブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、部分架橋ブチルゴムなど）では、分子内に不飽和二重結合を含むイソブレンが共重合されているために、分子の片末端だけでなく主鍵の中にも不飽和二重結合が存在する。これらの不飽和二重結合は、接着力上昇の原因となり、また耐候性を悪化させる原因ともなる。本発明では、この不飽和二重結合を水素添加により飽和させることにより、接着力の経時変化を抑え、また耐候性を高めることに成功したものである。

【0013】水素添加は、たとえば、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素溶媒か、酢酸エチルなどの極性溶媒の中に、上記のイソブチレン系ポリマーを溶解させて、触媒として酸化白金（IV）を添加し、通常10～20℃で、5～40Kgf/cm²の水素圧下、数時間ないし数十時間反応させればよい。この水素添加により、不飽和二重結合は消滅するが、これは、H-NMRなどにより容易に調べられる。なお、水素添加は、完全な水素添加でなくとも、場合により、不飽和二重結合の一部が残存するような部分的な水素添加であつてもよい。

【0014】本発明の感圧性接着剤は、このようにして得られる水素添加物をベースポリマーとしたものであり、これには、必要により、通常用いられる顔料、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤などの公知の各種の添加剤を、本発明の効果を妨げない範囲内で加えるようにしてよい。

【0015】本発明の感圧性接着剤は、たとえば、塗装板、金属板、樹脂板、自動車のボディーや部品などの表面保護材用の感圧性接着剤として、有用である。この場合、厚さが通常5～300μm、好ましくは10～100μm程度の基材上に、本発明の感圧性接着剤よりなる層を、通常1～200μm、好ましくは1～50μm程度の厚さに設けて、表面保護材とされる。

【0016】基材としては、表面保護材として従来公知のもの、たとえば、ポリプロピレン系フィルム、ポリエチレン系フィルム、それらをブレンドしたポリオレフィン系樹脂フィルムのほか、ポリ塩化ビニル樹脂フィルムなどのプラスチックフィルムが挙げられ、これらの中でもとくにポリオレフィン系樹脂フィルムが好ましい。これらの基材は、必要に応じて、コロナ処理、下塗処理を施してもよく、また背面処理などを施してもよい。ま

た、基材には、必要に応じて、スリップ剤、帶電防止剤、酸化防止剤などを添加することもできる。

【0017】基材上に感圧性接着剤よりなる層を形成するには、たとえば、感圧性接着剤の溶剤溶液ないし熱溶融液を基材上に直接塗布する方法、あるいはセパレータ上に形成した感圧性接着剤の層を基材上に移着する方法など、従来公知の表面保護材の作製方法に準じて、行うことができる。

【0018】このように作製される本発明の表面保護材は、基材上に形成された感圧性接着剤よりなる層の前記特性に起因して、貼り合わせ時に良好な接着性を示すとともに、貼り合わせ後の接着力の経時変化が小さく、剥離作業が容易である。また、実用的な耐候性を有し、日光などによって劣化され難く、たとえば、運搬時や施工時などにこの表面保護材が屋外にさらされたとしても、感圧性接着剤の劣化を生じることが抑制され、表面保護材の剥離時に糊残りが生じ難く、被着体の表面を汚すという問題が大幅に抑制される。

【0019】

20 【実施例】つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。なお、以下において、部とあるのは重合部を意味するものとする。

【0020】実施例1

オートクレーブ中に、重合平均分子量80万のポリイソブチレン50部と重合平均分子量9万のポリイソブチレン50部との混合物からなるイソブチレン系ポリマー（上記の混合物としての重合平均分子量は45万）の5重量%ヘプタン溶液を投入し、これに酸化白金（IV）を0.1部添加した。内容物の温度が10℃になるように制御しながら、オートクレーブ中を水素で10Kgf/cm²に加圧して、1.5時間の水素添加反応を行つた。

【0021】このようにして得られた水素添加物の溶液を、ポリプロピレン／ポリエチレン（重量比：1/9）からなる厚さが40μmのプラスチックフィルムに塗布し、120℃で3分間乾燥処理することにより、厚さが15μmの感圧性接着剤よりなる層を有する表面保護材を作製した。

【0022】実施例2

40 イソブチレン系ポリマーを、重合平均分子量40万のポリイソブチレン80部と重合平均分子量9万のポリイソブチレン20部との混合物（この混合物としての重合平均分子量は34万）に変更した以外は、実施例1と同様にして、イソブチレン系ポリマーの水素添加物の溶液を得、またこれを用いて実施例1と同様にして、表面保護材を作製した。

【0023】実施例3

イソブチレン系ポリマーを、重合平均分子量40万のブチルゴム（JSR Butyl 268）80部と重合平均分子量9万のポリイソブチレン20部との混合物

(4)

特開平9-221649

5

(この混合物としての重量平均分子量は34万)に変更した以外は、実施例1と同様にして、イソブチレン系ポリマーの水素添加物の溶液を得、またこれを用いて実施例1と同様にして、表面保護材を作製した。

【0024】実施例4

イソブチレン系ポリマーを、重量平均分子量40万のポリイソブチレン100部に変更した(つまり重量平均分子量9万のポリイソブチレンの使用を省いた)以外は、実施例1と同様にして、イソブチレン系ポリマーの水素添加物の溶液を得、またこれを用いて実施例1と同様にして、表面保護材を作製した。

【0025】比較例1

重量平均分子量80万のポリイソブチレン50部と重量平均分子量9万のポリイソブチレン50部との混合物からなるイソブチレン系ポリマーの5重量%ヘプタン溶液を、水素添加することなく、そのまま接着剤溶液として用いた以外は、実施例1と同様にして、表面保護材を作製した。

【0026】比較例2

重量平均分子量40万のブチルゴム(JSR Butyl 1-268)80部と重量平均分子量9万のポリイソブチレン20部との混合物からなるイソブチレン系ポリマーの5重量%ヘプタン溶液を、水素添加することなく、そのまま接着剤溶液として用いた以外は、実施例1と同様にして、表面保護材を作製した。

【0027】上記の実施例1~4および比較例1、2で*

6

*作製した各表面保護材について、接着力試験と耐候性試験を行った。両試験は、各表面保護材をラミネータによりメラミン系塗装板に貼り合わせ(貼り合せ圧力7.0 N/cm、貼り合わせ速度5m/min)、下記の方法で行つたものである。

【0028】<接着力試験>表面保護材の貼り付け30分後に、剥離角度180度、引張り速度0.3m/minの条件で測定した接着力を初期値とした。また、サンシャイン・カーボン・エクサメータ(スガ試験機(株)製)に、JIS-D2050にしたがい、100時間投入したのち、23°C、6.5%RHの条件下に取り出し、3時間放置後、上記と同様にして接着力を測定し、これを経時後の接着力とした。

【0029】<耐候性試験>屋外にサンプルを固定し、屋外露天テストを行つた。露天後、30日後および90日後に表面保護材を剥離し、そのときの糊残りおよび汚染の有無を調べた。糊残りおよび汚染がほとんどみられなかつた場合を○、糊残りおよび汚染が明らかにみられた場合を×、として評価した。

【0030】これらの結果を、表1に示した。なお、総合評価として、(1)接着力の初期値および経時後の値が1.5~5.0N/20mm幅の範囲にある、(2)30日後および90日後のいずれも貼り付け面に糊残りおよび汚染が全くみられない、の両方を満足した場合を○、それ以外の場合を×と、判定した。

【0031】

表1

	接着力(N/20mm幅)		耐候性		総合評価
	初期値	経時後	30日後	90日後	
実施例1	1.8	4.1	○	○	○
実施例2	1.9	4.6	○	○	○
実施例3	1.7	4.3	○	○	○
実施例4	1.5	3.7	○	○	○
比較例1	1.9	6.5	○	×	×
比較例2	1.8	8.7	×	×	×

【0032】上記の表1より明らかなように、実施例1~4で作製した表面保護材は、いずれも、良好な接着力(初期値)を有するとともに、経時後の接着力の上昇が少なく、そのうえ耐候性にもすぐれていた。これに対して、比較例1、2で作製した表面保護材は、接着力(初期値)は良好であるが、経時後の接着力の上昇が大きく、また耐候性にも劣るものであった。

【0033】

【発明の効果】以上のように、本発明の感圧性接着剤は、良好な初期接着性を有し、かつ経時後の接着力の上昇が少なく、そのうえ耐候性をも有しており、表面保護材用の感圧性接着剤として、有用である。

【0034】また、本発明の表面保護材は、基材上に上記の感圧性接着剤よりもなる層を設けているので、貼り合せた時に良好な接着性を有し、かつ貼り合わせ後の接着力の上昇が少なく、剥離時に糊残りが生じ難く、しかも実用的な耐候性を有する。このため、金属の研磨表面、ホームプリート、アルミサッシ、塗装板、化粧板、自動車のボディーや部品などの被着体の表面に貼り付ける表面保護材として好適であり、この表面保護材を被着

(5)

特開平9-221649

7

8

体の表面に貼り付けることにより、接着体の加工時や輸送時での傷の発生を防止することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 62-127376
(43) Date of publication of application : 09. 06. 1987

(51) Int. CI. C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
// C09J 3/14

(21) Application number : 60-266668 (71) Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD
(22) Date of filing : 27. 11. 1985 (72) Inventor : ONISHI HIROHITO
IOHARA GI

(54) SURFACE PROTECTING FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the tear resistance and workability in manual application of a surface protecting film, by laminating a polyolefin film and a pressure-sensitive adhesive layer consisting mainly of a hydrogenated block copolymer having a specified initial modulus.

CONSTITUTION: A surface protecting film is formed by laminating at least (a) and (b) as follows: (a) a polyolefin film having an initial modulus, according to JIS K7113, of 5,000kg/cm² or higher; (b) a pressure-sensitive adhesive which consists mainly of a copolymer prepared by hydrogenation of A/B/A or a mixture of A/B/A and A'/B' (wherein A and A' are each a polymer block comprising styrene or a styrene homolog, and B and B' are each a polymer block comprising a conjugated diene), and has an initial modulus, according to JIS K7113, of 1W50kg/cm². The pressure-sensitive adhesive is preferably laminated in a thickness of 5W50 μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

⑫ 特許公報 (B2)

平5-74627

⑬ Int. Cl.⁵
C 09 J 7/02識別記号
J L F
J J Y庁内整理番号
6770-4 J
6770-4 J

⑭ 公告 平成5年(1993)10月18日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 表面保護フィルム

⑯ 特願 昭60-266668

⑯ 公開 昭62-127376

⑯ 出願 昭60(1985)11月27日

⑯ 昭62(1987)6月9日

⑰ 発明者 大西 啓仁 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑰ 発明者 庵原議 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑰ 出願人 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

⑰ 代理人 弁理士 高島一

審査官 川上義行

1

2

⑮ 特許請求の範囲

1 (a) JIS K-7113にて測定した初期弾性率が 5000kg/cm²以上であるポリオレフイン系フィルム。

(b) A/B/AまたはA/B/AとA'/B'との混合物(但し、AおよびA'はそれぞれスチレンまたはステレン同族体からなる重合ブロックを、BおよびB'はそれぞれ共役ジエンからなる重合ブロックを示す)を水素添加した共重合体を主体とし、JIS K-7113にて測定した初期弾性率が1~50kg/cm²の範囲である感圧性接着剤。

少なくとも以上(a)および(b)を積層してなる表面保護フィルム。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はステンレス板、アルミニウム板、鋼板などの表面に貼合せる表面保護フィルムに関するものであり、特に手貼り作業性が良好で、かつ抗引裂き性が改良された表面保護フィルムに関するものである。

〔従来技術〕

従来、金属板の加工時、運搬時の表面の傷を防止するためにPVC、PE、PPなどを基剤フィルムとし、アクリル系ポリマー、天然ゴム等を主成分

とする表面保護フィルムが多用されている。

しかしながら、PVCを基材とするフィルムは表面保護特性に優れているが、スクラップの焼却処理の際、塩化水素ガスを発生し、焼却炉を著しく損傷させる欠点を有する。また、PEを基材とする粘着フィルムは強度が小さいので被保護板加工時に切れやすく、またフィルムに腰がないために手貼り作業で被保護板に貼合せるような場合にはしづわが入つたり、ずれたりして貼合わせ作業性が極めて悪い。また、PP基材については手貼り作業性は極めて良好であるが、剥離する際に裂け易いという問題点を有している。

このような問題点を解決する手法として、PP等の強度の高いフィルムに低密度PE、EDA、ゴム等の樹脂等を配合する如く、フィルム自体を改善して抗引裂き性を改善する手法が提案されている。

しかしながら、この種の改善方法では抗引裂き性は改善できるが、フィルムの弾性率が低下するためフィルムの腰がなくなってしまう。その為、これらの特性のバランスをとるためにはフィルムを厚くする手段を取らざるをえず、経済性が問題となる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は抗引裂き性に優れた表面保護フ

イルムを提供することである。

本発明の他の目的は手貼り作業性に優れた表面保護フィルムを提供することである。

本発明のさらに他の目的は焼却時に塩化水素などの発生しない表面保護フィルムを提供することである。

本発明者らは上記の課題を解決すべく、従来のようにフィルム自体のみに着目することなく、感圧性接着剤の特性によつても解決せんとして研究を重ねて来たところ、驚くべきことに、抗引裂き性が極めて悪いポリオレフィン系フィルムであつても、後記の特性の初期弾性率を有する水添されたプロックコポリマーを主体とする感圧接着剤層をフィルムの一方の面に設けることによつて、表面保護フィルムとして極めて優れた粘着特性を示すとともにフィルムの抗引裂き性に対して優れた補強効果を発揮し、引裂き性を著しく改善できることを見出し本発明を完成するに至つた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、

- (a) JIS K-7113にて測定した初期弾性率が 5000kg/cm^2 以上であるポリオレフィン系フィルム。
- (b) A/B/AまたはA/B/AとA'/B'との混合物（但し、AおよびA'はそれぞれスチレンまたはスチレン同族体からなる重合プロックを、BおよびB'はそれぞれ共役ジエンからなる重合プロックを示す）を水素添加した共重合体を主体とし、JIS K-7113にて測定した初期弾性率が $1\sim50\text{kg/cm}^2$ の範囲である感圧性接着剤。

少なくとも以上(a)および(b)を積層してなる表面保護フィルムに関する。

本発明で使用されるポリオレフィン系のフィルムとしては、PPあるいは高密度PEをベースとしたものが好ましく、JIS K-7113によつて測定した初期弾性率が 5000kg/cm^2 以上のものであれば特に制限はない。初期弾性率が 5000kg/cm^2 未満になるとフィルムの腰が低下し、手貼り作業性が悪くなる。またこの種のフィルムは接着処理（コロナ処理、下塗り処理）や背面処理が必要に応じて可能である。またスリップ剤、帶電防止剤、酸化防止剤等を必要に応じて添加してもよい。

フィルム層の厚みは、好ましくは $20\sim100\mu$ 、さらに好ましくは $30\sim70\mu$ である。

本発明で使用されるA/B/AにおけるAは、スチレン又はスチレン同族体（例えば、ビニルスチレン、ビニルキシレン、エチルスチレン、イソブロビルスチレン、 α -メチルスチレン等のアルキル化スチレン等があげられる）重合プロックであるが、その好ましい分子量は $2000\sim100000$ 程度であり、また好ましいガラス転移温度は 20°C 以上である。また、Bは共役ジエンからなる重合体プロックであり、たとえばブタジエン、イソブレンなどがあげられる。その好ましい分子量は $10000\sim300000$ 程度であり、また、好ましいガラス転移温度は -20°C 以下である。

また、水素添加される程度としては、共役ジエンプロックがほぼ選択的に水素添加されているものが望ましく、共重合体のジエン成分の60%以上、さらに好ましくは80%以上、水素添加されているものが望ましい。

水素添加されている割合が60%以下ではフィルムに対する補強効果が低下する。

20 AおよびBの好ましい比率はA:B=5:95~50:50である。

本発明においては、A/B/Aに加えて、更にA'/B'を混合してもよい。A'及びB'の定義はそれぞれ前記A及びBと同様で、A'とB'との重量比はA':B'=5:95~50:50が好ましい。なお、AとA'およびBとB'は、それぞれ同一であつても異なるものであつてもよい。また、A'/B'の水素添加される程度もA/B/Aにおけると同様である。

30 水素添加前のプロックポリマーは常套手段によつて製造される。たとえば、炭化水素溶媒（例、シクロヘキサン等）中、sec-ブチルリチウム等を用いてスチレン（同族体）のリビングポリマーを製造し、次いで共役ジエンを投入して、スチレン（同族体）-共役ジエンのダイプロックを製造、これに更にスチレン（同族体）を添加してトリブロックにするか、2官能以上のカップリング剤を投入してトリプロック、またはラジアルテレプロックの型のプロックポリマーにする。また、ダイプロックの末端を不活性にしてダイプロックのまま用いてもよい。

かくして得られた共役ジエンポリマーを水素添加する方法としては、不活性炭化水素溶媒（例、シクロヘキサン等）中に当該ポリマーを溶解し、

アルキルアルミニウム等の触媒を用いて還元したコバルトあるいはニッケル等を添加し、通常25～50℃にて、例えば、5～40kg/cm²の水素で圧力をかけ、10～60分程度反応させる方法等が挙げられる。

本発明にて使用される感圧性接着剤は、JIS K-7113にて測定した初期弾性率が1～50kg/cm²の範囲である。初期弾性率が1kg/cm²未満の場合には補強効果が小さく、引裂き性が不充分であり、また、50kg/cm²を越える場合には粘着剤が固くなりすぎて粘着性能に問題が生じる。

また前記ポリマーの弾性率を調整するためには、一般に用いられる各種ゴム、各種樹脂、各種軟化剤等を用いればよい。

本発明にて使用される感圧性接着剤には、その他、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填剤等を添加してもよい。

本発明に関して、表面保護フィルムは、そのエレメントルフ引裂強度（J-P8116）が50g以上であることが好ましい。そのためには当該表面保護フィルムにおける感圧性接着剤は、5μ以上の厚みとして積層され、好ましくは5～50μ、さらに好ましくは10～30μの範囲の厚みとして積層される。5μより薄いと抗引裂き性に対する補強効果が少なくなり、また50μより厚いと経済的でない。

本発明による表面保護フィルムは例えば、感圧性接着剤を有機溶媒に溶解し、ポリオレフィン系フィルム上に常法により、塗布することによって容易に製造することができる。また、ポリオレフィン樹脂等と該接着剤との共押出しによつても容易に製造できる。

〔実施例〕

本発明を実施例および比較例にてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお以下、部とあるのは重量部を示す。

実施例 1

表2中のフィルムAに片面コロナ処理したフィルムを用意する。

感圧性接着剤組成物として表1中のポリマー1の100部に対して、ロジン系水添グリセリンエステル（軟化点85℃）を60部、炭酸カルシウム5部、フェノール系老化防止剤1部にトルエン249部を加え完全に溶解したものを準備した。この感

圧性接着剤を上記フィルムのコロナ処理面に15μの厚さで塗布し、表面保護フィルムを作製した。

実施例 2

表2中のフィルムBに片面コロナ処理したフィルムを用意する。

感圧性接着剤組成物として、表1中のポリマー2の100部に対して、脂肪族性石油樹脂（s.p.=100℃）40部、脂肪族性石油樹脂（s.p.=40℃）60部、フェノール系老化防止剤1部にトルエン300部を加え完全に溶解したものを準備した。この接着剤を上記フィルムのコロナ処理面に10μの厚さで塗布し、表面保護フィルムを作製した。

実施例 3

表2中のフィルムCに片面コロナ処理したフィルムを用意する。

実施例2に示す感圧性接着剤組成物（トルエンを除く）をニーダーで150℃×20分かけて混練し、表2の項目Cに示すフィルム用原料を用いて共押し出し、フィルムを作製した。フィルム層の厚さは45μであり、感圧性接着剤層は15μであった。

実施例 4

表2中のフィルムCに片面コロナ処理したフィルムを用意する。

接着剤層として表1中のポリマー3の100部に25対して、脂肪族性石油樹脂（s.p.=100℃）50部、トルエン225部を加え完全に溶解したものを用い、実施例1と同様の方法にて15μの厚さに塗布し、表面保護フィルムを作製した。

実施例 5

接着剤層として表1中のポリマー2に相当する組成で、A/B/AのトリプロックとA/Bダイプロックの比が80:20であるポリマー100部に対して、脂肪族石油樹脂（s.p.=100℃）70部、トルエン260部を加え完全に溶解したものを用い、実施例1と同様の方法にて15μの厚さに塗布し、表面保護フィルムを作製した。

比較例 1

実施例1における感圧性接着剤組成物の代わりにブチルアクリレート（100部）、MMA（10部）、AA（2部）のモノマーを用いて、常法によりラジカル重合し、Mw=50万、Mw/Mn=4のポリマーを得、これをトルエンを溶剤として30%のベースになるように調整したものを使用し、表面保護フィルムを作製した。

比較例 2

表2中のフィルムDに、実施例1における感圧性接着剤組成物を同様の方法で塗布し、表面保護フィルムを作製した。

試験例 1

実施例1～4および比較例1, 2の各表面保護フィルムについて、フィルム単独で初期弾性率、感圧性接着剤単独での初期弾性率、エレメンドルフ引裂強度、手貼り作業性、剥離作業性を調べ、その結果を表3に示した。なお押出条件および各試験方法は以下のとおりである。

(押出条件)

(1) 押出機	シリンダー径	50mm φ
	L/D	20
(2) ダイス	Tダイ使用	
	ダイリップ	1 mm

表1 感圧性接着剤組成物

ポリマー		1	2	3
A成分	種類 分子量	ステレン 8000	ステレン 5000	ステレン 5000
B成分	種類 分子量 水添率(%)	ブタジエン 50000 80	ブタジエン 40000 80	イソブレン 80000 75

表2 ポリオレフィンフィルム

	A	B	C	D
ポリプロピレン(MFR10)	100	60	80	40
高密度PE(MFR2.0、密度0.956)		40	20	
低密度PE(MPR3.6、密度0.923)				60
EVA(MFR3.6、酢酸ビニル含有率6%)	12000	7000	7500	4000
初期弾性率(kg/cm²)タテ	0/360	20/220	30/480	130/520
エレメンドルフ引裂強度 タテ/ヨコ 厚み(μ)	40	40	40	40

表3

	フィルム単独での初期弾性率(kg/cm²)	粘着剤単独での初期弾性率(kg/cm²)	エレメンドルフ引裂強度タテ/ヨコ	手貼り作業性	剥離作業性
実施例1	12000	20	70/切れず	良好	良好
実施例2	7000	8.5	80/切れず	良好	良好
実施例3	8200	7.6	120/切れず	良好	良好

	フィルム単独での初期弾性率 (kg/cm ²)	粘着剤単独での初期弾性率 (kg/cm ²)	エレメンドルフ引裂強度 タテ/ヨコ	手貼り作業性	剥離作業性
実施例 4	7500	10.5	80/切れず	良好	良好
実施例 5	7000	4.2	70/切れず	良好	良好
比較例 1	12000	4.6	10/390	良好	貼合せ時にしわが入る
比較例 2	4000	20	200/切れず	フィルム切れる	良好

〔作用・効果〕

本発明の表面保護フィルムは手貼り作業性が良好で（たとえば、JIS P-8116にて測定したエレメンドルフ引裂強度が50¢以上である）、かつ引

裂性が改善され、しかも焼却処理の際、塩化水素ガスを発生せず、極めて優れた性能を示すものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-127376
(43)Date of publication of application : 09.06.1987

(51)Int.CI. C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
// C09J 3/14

(21)Application number : 60-266668 (71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 27.11.1985 (72)Inventor : ONISHI HIROHITO
IOHARA GI

(54) SURFACE PROTECTING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the tear resistance and workability in manual application of a surface protecting film, by laminating a polyolefin film and a pressure-sensitive adhesive layer consisting mainly of a hydrogenated block copolymer having a specified initial modulus.

CONSTITUTION: A surface protecting film is formed by laminating at least (a) and (b) as follows: (a) a polyolefin film having an initial modulus, according to JIS K7113, of 5,000kg/cm² or higher; (b) a pressure-sensitive adhesive which consists mainly of a copolymer prepared by hydrogenation of A/B/A or a mixture of A/B/A and A'/B' (wherein A and A' are each a polymer block comprising styrene or a styrene homolog, and B and B' are each a polymer block comprising a conjugated diene), and has an initial modulus, according to JIS K7113, of 1W50kg/cm². The pressure-sensitive adhesive is preferably laminated in a thickness of 5W50μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

AMENDMENT

特公平5-74627

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年（1998）1月28日

【公告番号】特公平5-74627

【公告日】平成5年（1993）10月18日

【年通号数】特許公報5-1866

【出願番号】特願昭60-266668

【特許番号】2127783

【国際特許分類第6版】

C09J 7/02 JLF 6904-4J

JY 6904-4J

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 (a) JIS K-7113にて測定した初期弾性率が 5000kg/cm^2 以上であるポリオレフィン系フィルム。

(b) A/B/AまたはA/B/AとA'/B'との混合物（但し、AおよびA'はそれぞれスチレンまたはスチレン同族体からなる重合ブロックを、BおよびB'はそれぞれ共役ジエンからなる重合ブロックを示す）を水素添加した共重合体を主体とし、JIS K-7113にて測定した初期弾性率が $1 \sim 50\text{kg/cm}^2$ の範囲である感圧性接着剤。

少なくとも以上(a)および(b)を積層してなり、エレメンドルフ引裂強度が 50g 以上である表面保護フィルム。」と補正する。

2 第3欄31～32行「少なくとも……関する。」を「少なくとも以上(a)および(b)を積層してなり、エレメ

ンドルフ引裂強度が 50g 以上である表面保護フィルムに関する。」と補正する。

3 第5頁表3中、剥離作業性の欄「貼合せ時にしわが入る」を「フィルム切れる」と補正する。

4 第5頁表3中、手貼り作業性の欄「フィルム切れる」を「貼合せ時にしわが入る」と補正する。

5 第9欄12行～第10欄13行「本発明の……示すものである。」を「本発明の表面保護フィルムJIS K-7113にて測定した初期弾性率が 5000kg/cm^2 以上であるから手貼り作業性が良好であり、かつエレメンドルフ引裂強度が 50g 以上であるから抗引裂き性が改善され、しかもポリオレフィン系フィルムを基材とするから、PVCのように、焼却処理の際、塩化水素ガスを発生し、焼却炉を著しく損傷させるという欠点が解消され、極めて優れた性能を示すものである。」と補正する。